

Zeitschrift
für
**anorganische und allgemeine
Chemie**

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopen-
hagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER
Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B.,
K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München,
F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien,
R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München,
J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlotten-
burg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-
München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau,
R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B.,
A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle,
H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg,
L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden
stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 1. Juni 1932

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt

	Seite
RUDOLF SCHENK, H. FRANZ und A. LAYMANN - Münster i. W.: Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. XI. Mit 9 Figuren im Text. (5. April 1932.)	129
K. HELLER und C. L. WAGNER-Prag: Zur Anreicherung von Kaliumisotopen in Pflanzen. II. Mitteilung. (12. April 1932.)	152
M. BOBTELSKY-Jerusalem: Beiträge zum Studium chemischer Reaktionen in konzentriertem Elektrolytmilieu. 13. Bericht. Einige Versuche zur Oxydation von Bromwasserstoff bzw. Chlorwasserstoff mittels Wasserstoffsuperoxyd in konzentrierten Elektrolyten. (Unter experimenteller Mitarbeit von CH. RADOVENSKY-CHOLATNIKOW.) Mit 2 Figuren im Text. (22. März 1932.)	161
N. R. DHAR und ATMA RAM-Allahabad (Indien): Photosynthese im tropischen Sonnenlicht. V. Reduktion von Kohlensäure, Bicarbonaten und Carbonaten. (10 Januar 1932.)	171
B. W. ILJIN, W. A. OSCHMANN, N. L. REBENKO und N. K. ARCHANGELSKAJA-Moskau: Die Benetzungswärmen von Kohle und Silikagel in Mischungen von Wasser und Essigsäureanhydrid. Mit einer Figur im Text. (2. April 1932.)	174
SHOICHIRO NAGAI-Berlin-Dahlem: Hydrothermale Synthesen von Calciumsilikaten. (7. April 1932.)	177
A. v. KISS - Szeged (Ungarn): Die Neutralsalzwirkung der Ferri-Jodionenreaktion. 3. Über den Einfluß von Nichteлектроlyten auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Nach den Untersuchungen von P. VASS. (7. April 1932.)	196
NIRMALENDU NATH RÂY-Calcutta (Indien): Fluoberyllate und ihre Analogie mit Sulfaten. IIII. Doppelsalze der Fluoberyllate. (20. Februar 1932.)	209
R. STUMPER-Esch-Belval (Luxemburg): Untersuchungen über Dynamik und Katalyse der thermischen Bicarbonatzersetzung in wäßriger Lösung. V. Mitteilung. Der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zerfall im Kohlensäure-, Wasserstoff- und Luftstrom. Mit einer Figur im Text. (9. April 1932.)	217
H. ELSNER v. GRONOW und W. WEYL-Berlin-Dahlem: Die Kristallisationsfläche unterkühlter Flüssigkeiten. Mit 1 Figur im Text. (16. April 1932.)	224
G. TRÖMMEL und H. MÖLLER-Düsseldorf: Die Bildung schwer löslicher Calciumphosphate aus wäßriger Lösung und die Beziehungen dieser Phosphate zur Apatitgruppe. Mit 2 Figuren im Text. (12. April 1932.)	227

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- W. STAHL: Eine oberharzer Schlacke von Bleierzschmelzen. (7. Mai 1932.)
- O. RUFF, F. EBERT und W. MENZEL: Beiträge zur Raumchemie. I. Niedersiedende Fluoride. (8. Mai 1932.)
- A. ROSENHEIM, E. ROEHRICH und L. TREWENDT: Zur Kenntnis der Rhodanide des zwei- und dreiwertigen Eisens. (10. Mai 1932.)
- H. v. WARTENBERG und H. J. REUSCH: Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. IV. (Aluminate.) (11. Mai 1932.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 206, Heft 2

Juni 1932

Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. XI.

Von RUDOLF SCHENCK, H. FRANZ und A. LAYMANN

Mit 9 Figuren im Text

12. Der Einfluß der Oxyde des Siliciums, Titans und Phosphors auf die Reduktionsgleichgewichte

In der Abhandlung IX dieser Serie berichteten R. SCHENCK, H. FRANZ und H. WILLECKE über die Verschiebungen, welche die heterogenen Eisengleichgewichte durch die Oxyde MnO , CaO , ZnO und Al_2O_3 erfahren. Solche zeigen sich stets, wenn die Oxyde des Eisens mit den zugesetzten Oxyden entweder Mischkristalle oder chemische Verbindungen einzugehen vermögen; sie treten aber nicht zutage, wenn, wie beim Berylliumoxyd, solche Möglichkeiten nicht bestehen.

Es war vorauszusehen, daß ganz ähnliche Beeinflussungen der Gleichgewichtslagen durch saure Oxyde hervorgerufen werden können, welche das Eisenoxydul verschlacken. Besonders wichtig erschien uns die Beeinflussung der Reaktionsgleichgewichte durch Kieselsäure, wegen der großen metallurgischen Bedeutung dieser bei so vielen Vorgängen der Metallerzeugung und Metallveredlung auftretenden Schlackenkomponente. Außer ihr haben wir noch das Titandioxyd und das Phosphorpentoxyd in unseren Untersuchungskreis einbezogen.

Wie in der bereits zitierten Arbeit, in der wir mit basischen Oxyden operierten, haben wir das Eisenoxyd meist in drei verschiedenen Verhältnissen mit den Zusatzoxyden gemischt, dem reduktiven Abbau durch Kohlenmonoxyd unterworfen und die Lage der verschiedenen Gleichgewichtshorizontalen festgestellt. Wir sind uns klar darüber, daß alle beobachteten heterogenen Gleichgewichte der GIBBS'schen Phasenregel unterworfen sind, daß aber unter den gewählten Versuchsbedingungen eine Vereinfachung der Systeme dadurch eintritt, daß in die Bodenphasen Kohlenstoff nicht oder so gut wie nicht eingeht und daß zwischen Atmosphäre und Bodenkörpern nur Sauerstoff ausgetauscht wird. Eine weitere Vereinfachung bedingt

die Unabhängigkeit der Systeme vom Druck, da die Oxydation durch Kohlendioxyd und die Reduktion durch Kohlenmonoxyd eine Änderung des Gasvolumens nicht bedingen. Dadurch werden die Abbauiisothermen sehr klar und übersichtlich.

Ihre Bestimmung erfolgte in ganz derselben Weise wie früher bei den basischen Oxyden und was die Versuchsanordnung betrifft, so verweisen wir auf die Abhandlungen III und IX dieser Reihe. Zur Kenntlichmachung der Größe der Gleichgewichtsbeeinflussung eignet sich am besten die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse, wenn in die Schaubilder gleichzeitig die Abbauiisotherme des zusätzlichen Eisenoxyds mit eingetragen wird.

Einfluß der Kieselsäure

Zur Herstellung der Eisenoxyd-Kieselsäuremischungen gingen wir von einem Kieselsäuregel aus, welches wir uns durch Eintropfen von Siliciumtetrachlorid in Wasser verschafften. Unter kräftigem Rühren ließen wir zu der Gelsuspension berechnete Mengen von Eisenitrat fließen und dampften dann das Gemisch vorsichtig zur Trockne ein. Die trockene Masse wurde im Mörser fein zerrieben und dann im Silitofen nochmals 4—6 Stunden auf 1350° erhitzt.

Wir verwendeten die folgenden Präparate, deren Zusammensetzung analytisch festgestellt worden war.

1.	23,07% Fe_2O_3	76,93% SiO_2	angenähert	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{SiO}_2$.
2.	72,42% „	23,07% „	„	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$.
3.	89,05% „	10,95% „	„	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt; wie eine größere Zahl von Versuchen mit wechselnden Einsatzmengen zeigten, sind die Werte gut reproduzierbar. Noch besser als aus den Tabellen läßt sich das Charakteristische aus deren graphischer Wiedergabe (Fig. 1, S. 133) entnehmen.

Bei einem Überschuß von Siliciumdioxyd weicht der Verlauf der Abbauiisotherme wesentlich von der des reinen Eisenoxyds ab. Eine Horizontale wird erst erreicht, wenn nahezu das gesamte Ferrieisen zu Ferroeisen reduziert ist und die Metallphase in die Erscheinung tritt. Die Silikatphase, neben der vielleicht noch freies Siliciumdioxyd auftritt, ändert durch Aufnahme von Eisenoxydul ständig ihre Konzentration und mit ihr verschieben sich auch die Gasgleichgewichte. Diese werden erst mit dem Auftreten der Metallphase konstant. Die Unabhängigkeit der Metall-Schlackengrenze vom Verhältnis zwischen Eisenoxyd und Kieselsäure zeigt, daß die Silikatphase eine ganz

Should be
27.58%

See corrections
on this paper in
same journal

208 p255-6

(1932)

M. P. F.

Tabelle 1

Nr.	Einwirkungs- dauer in Std.	Ladung CO cm ³	Druck im Reaktionsrohr		Analyse CO ₂ %	Ent- zogene O ₂ cm ³	Rest- sauer- stoff %
			Anfang	Ende			
Beobachter: A. LAYMANN							
Fe ₂ O ₃ + 10SiO ₂							
Temp. 900°. Einwaage 0,5828 g Fe ₂ O ₃ . Al ₂ O ₃ -Schiffchen							
1	67	9,0	Druck während der Reaktion konstant	99,3	4,5	29,3	
2	25	7,9		97,8	3,9	28,6	
3	66	11,0		97,8	5,4	27,6	
4	44	7,7		96,0	3,7	27,0	
5	47	7,5		93,2	3,5	26,3	
6	43	7,9		80,0	2,9	25,7	
7	46	6,5		75,5	2,5	25,2	
8	48	12,0		48,6	2,9	24,6	
9	43	9,7		38,6	1,9	24,2	
10	43	8,6		36,2	1,6	23,9	
11	65	9,5		36,0	1,7	23,6	
12	46	13,7		20,1	1,4	23,3	
13	89	9,1		19,7	0,9	23,1	
14	69	10,0		19,4	1,0	22,9	
15—28	50—60 Durch- schnitt	318,2 Gesamt- aufg.		14,5 Mittel- wert	23,0	17,7	
Temp. 900°. Einwaage 0,5748 g Fe ₂ O ₃ . Quarz-Schiffchen							
1	63	10,4	Druck während der Reaktion konstant	99,4	5,2	29,1	
2	97	11,4		98,4	5,6	28,1	
3	67	11,1		97,6	5,4	27,1	
4	92	11,9		94,3	5,6	26,0	
5	77	9,7		80,0	3,9	25,3	
6	97	11,6		64,4	3,7	24,5	
7	69	11,9		38,7	2,3	24,1	
8	97	13,5		29,2	2,0	23,1	
9	110	17,3		20,1	1,7	23,3	
10	72	14,6		14,6	1,1	23,1	
Fe ₂ O ₃ + SiO ₂							
Temp. 900°. Einwaage 0,5348 g Fe ₂ O ₃ . Al ₂ O ₃ -Schiffchen							
1	66	6,8	Druck während der Reaktion konstant	99,5	3,4	29,4	
2	44	6,5		99,5	3,2	28,8	
3	48	8,0		99,5	4,0	28,0	
4—10	45 Durch- schnitt	40,5 Gesamt- aufg.		97,2 Mittel- wert	19,8	23,9	
11	66	6,1		77,6	2,4	23,4	
12	46	10,1		59,1	3,0	22,7	
13	90	5,7		44,3	1,3	22,4	
14	71	7,0		32,8	1,1	22,2	
15	93	6,8		32,3	1,1	21,9	
16	91	16,9		32,4	2,7	21,3	
17	52	21,4		16,8	1,8	20,8	
18—28	50—60 Durch- schnitt	268,7 Gesamt- aufg.		13,6 Mittel- wert	18,2	16,2	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Einwirkungs- dauer in Std.	Ladung CO cm ³	Druck im Reaktionsrohr		Analyse CO ₂ %	Ent- zogene O ₂ cm ³	Rest- sauer- stoff %
			Anfang	Ende			
Temp. 900°. Einwaage 0,4578 g Fe ₂ O ₃ . Al ₂ O ₃ -Schiffchen							
1	52	18,7	Druck während der Reaktion konstant		99,7	9,3	28,0
2	70	23,9			97,4	11,6	25,2
3	40	11,2			97,2	5,4	23,8
4	47	3,2			97,1	1,5	23,4
5	68	3,3			83,7	1,4	23,0
6	45	4,6			78,0	1,8	22,5
7	98	3,2			71,1	1,1	22,2
8	69	4,9			34,8	0,8	22,0
9	68	3,6			32,4	0,6	21,8
10	51	11,2			32,6	1,8	21,3
11	43	10,1			32,5	1,6	20,9
12	42	4,9			31,3	0,8	20,7
13	46	5,2			15,6	0,4	20,5
3Fe ₂ O ₃ + SiO ₂							
Temp. 900°. Einwaage 0,5164 g Fe ₂ O ₃ . Al ₂ O ₃ -Schiffchen							
1	71	8,1	Druck während der Reaktion konstant		99,6	4,0	29,3
2	44	8,9			99,5	4,4	28,4
3	48	6,5			99,5	3,2	27,7
4	45	6,3			97,9	3,1	27,1
5	48	6,3			97,9	3,1	26,4
6	44	8,2			77,7	3,2	25,7
7	46	7,0			77,1	2,7	25,1
8	49	13,4			77,2	5,2	23,9
9	44	11,5			59,8	3,4	23,1
10	49	8,0			41,4	1,7	22,7
11—25	60	296,4			32,3	47,3	9,5
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.			Mittel- wert		
26	76	35,7			22,4	4,0	8,2
27	43	29,6		13,4	2,0	7,5	
28	41	25,3		13,4	1,7	7,0	
Temp. 900°. Einwaage 0,3893 g Fe ₂ O ₃ . Al ₂ O ₃ -Schiffchen							
1	96	14,1	Druck während der Reaktion konstant		99,5	7,0	28,4
2	68	12,3			97,8	6,0	26,6
3	97	5,1			79,8	2,0	26,0
4	70	9,7			78,3	3,8	24,9
5	88	8,7			78,3	3,4	23,8
6	76	4,6			64,3	1,5	23,4
7	89	4,4			48,0	1,1	23,0
8	87	4,7			34,7	0,8	22,8
9	102	32,2			33,0	5,3	21,1
10—13	45	198,0			32,4	32,2	9,0
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.			Mittel- wert		
14	70	13,8			15,0	1,0	8,5
15	67	15,6			14,9	1,2	8,0
16	71	21,2		14,4	1,5	7,3	

bestimmte Zusammensetzung besitzen muß. Durch erzmikroskopische Untersuchungen hat Herr Dr. KLÄRDING¹⁾ in unserem Laboratorium festgestellt, daß die Silikatphase aus Fayalit, dem Ferrosilikat von der Zusammensetzung $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, besteht. Die Reduktion seines Oxydulgehaltes zu Metall erfordert einen größeren Aufwand an Kohlenoxyd

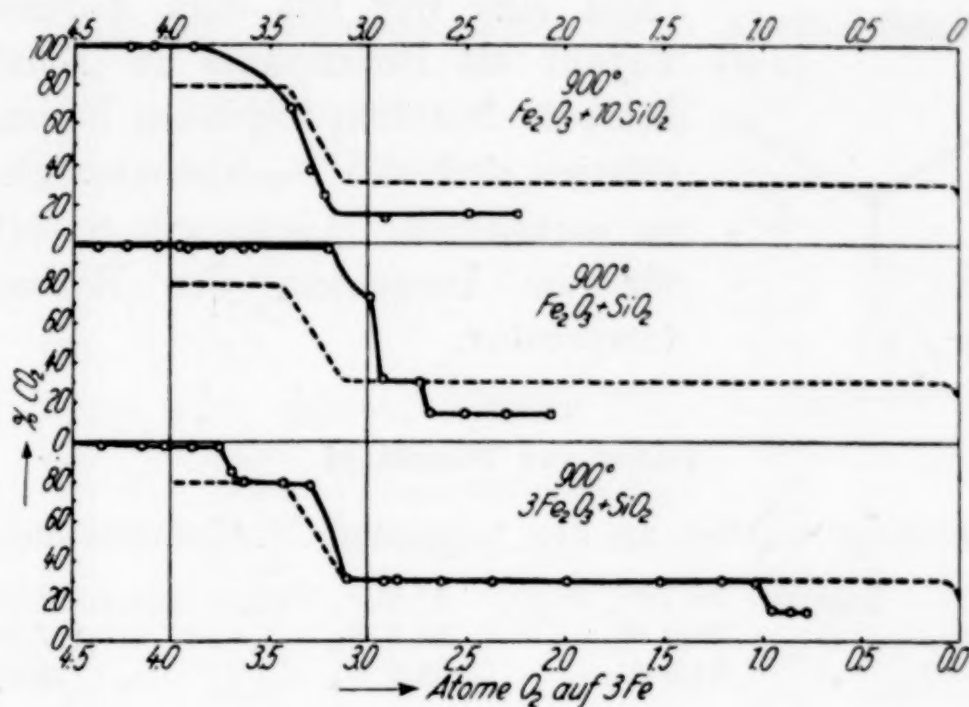


Fig. 1

als der Wüstit. Bei der Temperatur 900° liegt die Metall-Wüstitgrenze bei 31% CO_2 , 69% CO , die Metall-Fayalitgrenze dagegen bei 14% CO_2 , 86% CO .

Mit dem Auftreten von Fayalit neben Metall als Bodenphase stehen auch im Einklang die Abbaudiagramme der Präparate, welche einen Eisenoxydüberschuß enthalten. Das an Eisenoxyd ärmere enthält etwas ^{weniger} mehr an diesem als der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:1$ entspricht. Ein solches würde 76,91% Fe_2O_3 haben müssen, während das unsrige nur 72,65% enthielt. Daher tritt in unserem Schaubild über eine kurze Strecke das Wüstit-Metallgleichgewicht in Erscheinung, während das Fayalitgleichgewicht erst nach der Reduktion der kleinen Wüstitmenge beobachtbar wird. Hätte unser Gemisch genau die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:1$ gehabt, wäre die Metall-Wüstitstufe übersprungen worden. Die Länge der Wüstitstufe bei den eisenreicheren Präparaten gibt direkt ein Maß dafür, wieviel Eisenoxydüberschuß auf Fayalit bezogen in ihnen vorliegt.

Bei der eisenreichsten Mischung ist der Überschuß so groß, daß auch die Eisenoxyduloxyd-Wüstitstufe sehr deutlich zutage tritt und

¹⁾ J. KLÄRDING, Arch. Eisenhüttenw., Jg. 5, H. 3 (1931/32), 129/38.

an Länge ungefähr zwei Drittel der beim Abbau des reinen Eisenoxys entspricht. Die quantitativen Feststellungen über die

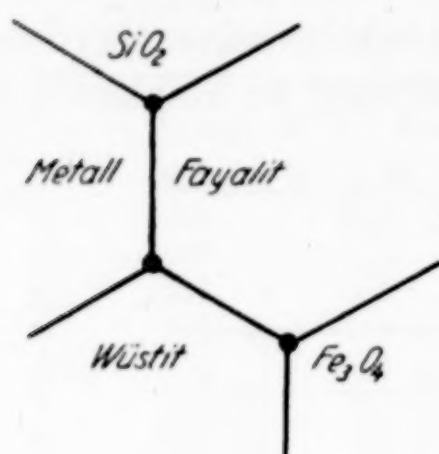


Fig. 2

Längen der Fe_3O_4 -Wüstit- und Metall-Wüstithorizontalen in der Mischung im Vergleich zu denen vom reinen Eisenoxyd sind nur mit dem Auftreten von Fayalit als Bodenphase in Einklang zu bringen. Aus dem folgenden Bodenphasenschema sind die Koexistenzmöglichkeiten zu entnehmen. Dieses gilt natürlich nur für die Umgebung der Beobachtungstemperatur.

Einfluß von Titandioxyd

Die Versuche wurden an den folgenden Mischungen angestellt

$4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	Analyse	88,10% Fe_2O_3	11,90% TiO_2	theor.	88,86% Fe_2O_3
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	„	70,9 %	29,1 %	„	66,60%
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2$	„	31,0 %	69,0 %	„	28,50%

Zu ihrer Darstellung gingen wir aus vom Titanhydrat MERCK; aus ihm wurde eine salpetersaure Lösung von $\text{Ti}(\text{OH})_4$ hergestellt und diese mit entsprechenden Mengen gelösten Eisennitrats gemischt. Die Lösung wurde eingengt und mit Ammoniak versetzt. Die Fällung stellt ein inniges Gemisch der beiden Komponenten dar. Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wurde in einer Platinschale stark geglüht, und der Glührückstand in Mörser zu einem feinen Pulver zerrieben.

Über die Reduzierbarkeit des reinen Titandioxyds liegen nur spärliche Angaben qualitativer Art vor, deshalb haben wir auch die Abbauisothermen des eisenfreien Oxyds bei 800° , 900° und 1000° studiert. Es ist verhältnismäßig schwer reduzierbar und liefert beim Glühen in einer Kohlenmonoxydatmosphäre ein bläulichgraues Produkt, welches kleine Mengen von Carbid enthält. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt und in Fig. 3 graphisch wiedergegeben.

Die Mischungen mit Eisenoxyd haben wir mehrfach mit verschieden großen Einsätzen bei 800° und bei 1000° abgebaut. Aus der Zahl der untereinander übereinstimmenden Beobachtungsreihen geben wir einige in Tabelle 3 wieder. Die Fig. 4 und 5 fassen die Werte im Bilde zusammen.

Tabelle 2

Nr.	Einwir- kungs- dauer in Std.	Ladung CO cm ³	Druck im Reaktionsrohr		Analyse CO ₂ %	
			Anfang	Ende		
Beobachter: H. FRANZ						
Temp. 800°. Einwaage 1,1668 g TiO ₂ . Aloska-Schiffchen						
1	48	19,96	Druck während der Reaktion konstant		22,43	
2	71	27,75			5,83	
3	120	19,60			6,22	
4	140	75,43			4,86	
5	340	41,50			5,2	
6	90	37,65			11,74	T. = 900° während des Versuchs erhöht
7	96	47,34			5,95	
8	120	34,1			4,00	
Temp. 800°. Einwaage 0,3604 g TiO ₂ . Aloska-Schiffchen						
1	72	53,94	Druck während der Reaktion konstant		7,98	
2	90	10,92			4,57	
3	152	53,55			3,21	
4	110	64,36			2,85	
5	340	54,20			2,8	
6	90	17,95			3,45	T. = 900° während des Versuchs erhöht
7	97	45,15			3,81	
8	144	43,15			4,55	

Beobachter: A. LAYMANN

TiO₂ rein

Temp. 1000°. Einwaage 1,4007 g TiO ₂ . Aloska-Schiffchen						
1	22	4,4	Druck während der Reaktion konstant		82,6	
2	19	4,1			27,4	
3	28	5,0			12,3	
4	25	4,5			8,1	
5	18	4,2			5,7	
6	23	4,9			4,8	
7	24	9,4			3,7	
8	144	61,4			3,7	
9	66	54,5			3,0	
10	52	38,6			2,8	

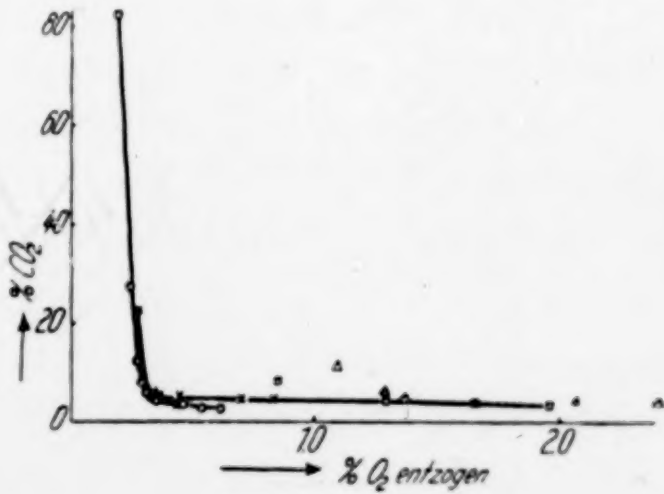


Fig. 3

TiO₂ ○ = 1000°; × u. □ = 800°; △ = T auf 900° erhöht

Tabelle 3

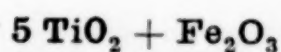
Nr.	Einwirkungs- dauer in Std.	Ladung CO cm ³	Druck im Reaktionsrohr		Analyse CO ₂ %	Ent- zogene O ₂ cm ³	Rest- sauer- stoff %
			Anfang	Ende			
Beobachter: A. LAYMANN							
4Fe ₂ O ₃ + TiO ₂							
Temp. 800°. Einwaage 1,7654 g Fe ₂ O ₃ . Aloska-Schiffchen							
1	47	42,5	Druck während der Reaktion konstant		100,0	21,2	28,8
2	45	45,1			94,9	21,4	27,5
3	45	26,3			92,5	12,2	26,8
4	71	25,1			57,6	7,2	26,4
5	45	26,7			54,3	7,2	25,9
6	288	26,4			50,4	6,6	25,5
7	48	26,9			44,5	6,0	25,1
8	54	31,7			38,9	6,2	24,7
9—21	48	722,1			35,1	126,6	15,3
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.			Mittel- wert		
22	45	66,3			33,2	10,9	14,4
23	43	70,4			33,1	11,6	13,4
24	73	54,9			32,1	8,8	12,6
25	71	62,9			30,5	9,6	11,8
26	93	58,6			27,8	8,1	11,0
27	71	56,6			25,1	7,1	10,4
28	95	57,5			20,8	6,0	9,8
29	68	59,7	634,1	593,2	18,4	5,5	9,3
Carbidbildung							
Temp. 800°. Einwaage 1,8913 g Fe ₂ O ₃ . Aloska-Schiffchen							
1	55	48,1	Druck während der Reaktion konstant		99,9	24,0	28,8
2	50	18,0			99,8	9,0	28,3
3	61	22,7			99,8	11,3	27,6
4	52	26,4			96,1	12,7	27,0
5	49	19,3			61,7	5,9	26,6
6	64	20,9			61,2	6,3	26,2
7	78	17,3			61,0	5,3	25,9
8	43	20,2			55,4	5,6	25,5
9	45	21,0			52,3	5,5	25,2
10	96	20,8			48,2	5,0	24,9
11	48	26,5			42,6	5,7	24,5
12	75	24,7			38,3	4,7	24,3
13	42	25,1			37,3	4,7	24,0
14	57	28,3			37,4	5,3	23,6
15	69	32,2			37,0	5,9	23,3
16	47	32,0			36,6	5,8	22,9
17	45	27,9			36,6	5,1	22,6
18	43	38,9			36,2	7,0	22,1
19	111	54,8			35,7	9,8	21,5
Temp. 1000°. Einwaage 0,7769 g Fe ₂ O ₃ . Aloska-Schiffchen							
1	22	43,3			100,0	21,6	27,1
2	18	4,6			91,7	2,1	26,9
3	23	5,8			69,8	2,0	26,6
4	24	7,2			67,6	2,4	26,2
5	52	21,8			56,9	6,2	25,3
6	22	23,7			40,5	4,8	24,6
7—13	24	391,1			28,3	55,5	15,3
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.		Mittel- wert			

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Einwirkungs- dauer in Std.	Ladung CO cm ³	Druck im Reaktionsrohr		Analyse CO ₂ %	Ent- zogene O ₂ cm ³	Rest- sauer- stoff %
			Anfang	Ende			
14	16	61,3	Druck während der Reaktion konstant		26,6	8,1	13,8
15	29	59,1			25,0	7,4	12,4
16	17	52,6			19,7	5,2	11,3
17—20	40	202,5			15,9	16,1	7,9
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.			Mittel- wert		
21	51	51,4			12,3	3,2	7,2
22	23	47,8	573,1	561,7	6,2	1,5	6,8
23	74	49,1	578,8	571,7	6,5	1,6	6,5

Temp. 1000°. Einwaage 2,1785 g Fe₂O₃. Aloska-Schiffchen

1—4	24	115,0	Druck während der Reaktion konstant		99,4	57,1	27,3
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.			Mittel- wert		
5	19	7,8			77,6	3,0	27,2
6	24	9,6			72,6	3,5	27,0
7	23	19,7			70,3	6,9	26,7
8	146	30,4			66,3	10,1	26,2
9	67	33,8			59,8	10,1	25,6
10	51	56,2			43,6	12,2	25,0
11	22	55,6			30,8	8,6	24,5
12	22	58,6			28,4	8,3	24,1

Temp. 800°. Einwaage 1,0515 g Fe₂O₃. Aloska-Schiffchen

1—5	48	129,9	Druck während der Reaktion konstant		100,00	65,0	23,8
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.			Mittel- wert		
6	288	16,7			58,3	4,9	23,3
7	48	17,7			12,6	1,1	23,2
8	54	45,2			5,9	1,3	23,0
9	66	45,3	486,0	480,1	5,7	1,3	22,9
10	120	68,9	707,4	686,5	6,5	2,2	22,6
11	288	35,5	394,8	387,1	6,1	1,1	22,5

Temp. 1000°. Einwaage 0,7939 g Fe₂O₃. Aloska-Schiffchen

1	26	34,0	Druck während der Reaktion konstant		100,0	17,0	27,8
2	23	11,6			100,0	5,8	27,1
3	22	12,4			100,0	6,2	26,2
4	23	11,0			95,2	5,2	25,5
5	18	11,1			95,3	5,3	24,7
6	24	11,2			93,8	5,2	23,9
7	24	13,2			76,2	5,0	23,1
8	25	11,7			32,4	1,9	22,9
9	24	10,7			15,4	0,8	22,8
10	22	15,7			10,0	0,8	22,7
11	23	38,2			7,1	1,4	22,5

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Einwirkungs- dauer in Std.	Ladung CO cm ³	Druck im Reaktionsrohr		Analyse CO ₂ %	Ent- zogene O ₂ cm ³	Rest- sauer- stoff %	
			Anfang	Ende				
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂								
Temp. 800°. Einwaage 1,4280 g Fe ₂ O ₃ . Aloska-Schiffchen								
1	49	43,6	Druck während der Reaktion konstant		100,0	21,8	28,5	
2	41	27,7			100,0	13,8	27,5	
3	53	20,9			99,3	10,4	26,7	
4	42	19,4			98,5	9,5	26,0	
5	68	19,2			98,7	9,5	25,2	
6	70	9,1			97,2	4,4	24,9	
7	45	7,7			94,9	3,7	24,6	
8	96	11,8			90,0	5,3	24,2	
9	96	12,6			71,2	4,5	23,8	
10	70	11,4			49,6	2,8	23,5	
11	69	14,5			30,6	2,2	23,4	
12	95	15,4			25,8	2,0	23,2	
13	72	15,0			25,0	1,9	23,0	
14	68	14,0			25,1	1,8	22,9	
15—22	72	197,5			22,8	22,4	20,9	
	Durchschnitt	Gesamtaufg.		Mittelwert				
Temp. 800°. Einwaage 0,7732 g Fe ₂ O ₃ . Aloska-Schiffchen								
1	54	42,2	Druck während der Reaktion konstant		98,2	20,7	27,3	
2	50	49,8			80,4	20,0	24,4	
3	61	47,2			32,6	7,7	23,2	
4	49	57,7			23,3	6,7	22,1	
5—12	60	375,3			22,5	42,2	14,7	
	Durchschnitt	Gesamtaufg.			Mittelwert			
13	42	58,8			20,8	6,1	13,5	
14	56	27,1			20,7	2,8	13,0	
15	92	32,8			15,8	2,6	12,5	
16	46	30,4			12,1	1,8	12,1	
17	45	47,4		540,8	512,7	11,0	2,6	11,5
18	43	12,1		147,9	140,3	11,1	0,7	11,4
19	111	28,0		345,2	309,6	8,9	1,2	11,1
Temp. 1000°. Einwaage 1,2664 g Fe ₂ O ₃ . Aloska-Schiffchen								
1—4	24	95,6	Druck während der Reaktion konstant		100,0	47,7	26,1	
	Durchschnitt	Gesamtaufg.			Mittelwert			
5	52	16,0			97,2	7,9	25,4	
6	22	16,2			92,3	7,5	24,7	
7	18	7,8			86,7	3,4	24,4	
8	28	6,8			79,1	2,7	24,1	
9	16	9,0			61,2	2,7	23,9	
10	27	18,1			24,9	2,2	23,7	
11	19	23,5			21,9	2,6	23,4	
12	24	26,4			21,1	2,8	23,1	
13	30	30,0			20,2	3,0	22,9	
14	17	29,8			19,3	2,9	22,6	
15	29	50,7			17,6	4,5	22,2	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Einwirkungs- dauer in Std.	Ladung CO cm ³	Druck im Reaktionsrohr		Analyse CO ₂ %	Ent- zogene O ₂ cm ³	Rest- sauer- stoff %
			Anfang	Ende			
16—32	30 Durchschnitt	978,8 Gesamt- aufg.	Druck während der Reaktion konstant		15,8 Mittel- wert	82,4	13,7
33	48	57,8			14,4	4,2	13,2
34	29	59,7			13,5	4,0	12,8
35	23	52,4	668,5	657,6	10,3	2,7	12,5
36	23	58,9	695,1	686,6	7,7	2,3	12,2

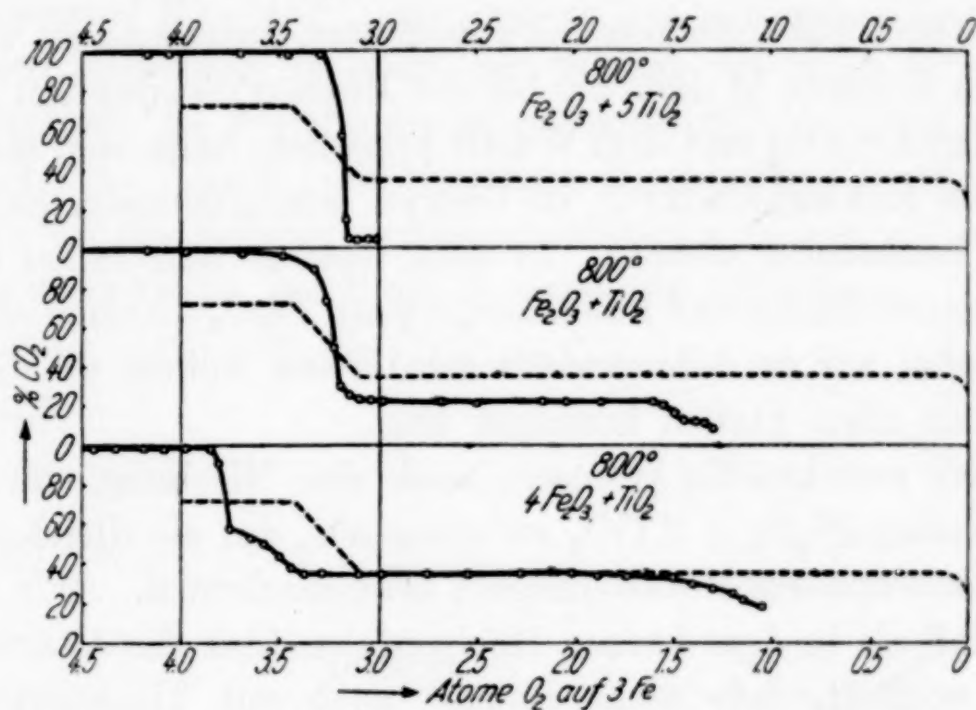


Fig. 4

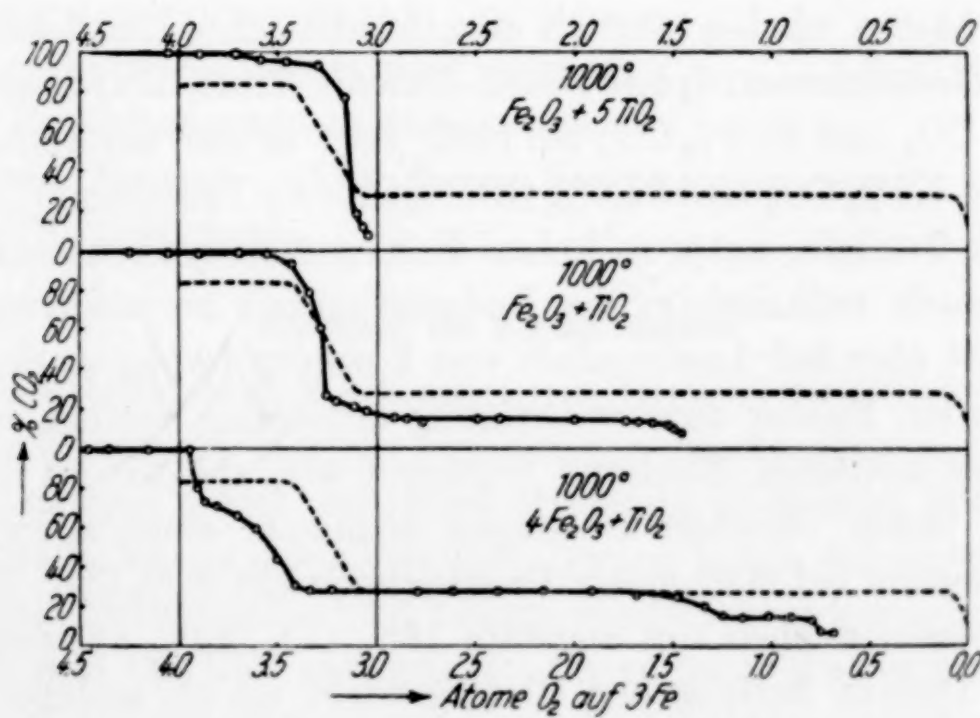


Fig. 5

Die in den Zeichnungen auftretenden Horizontalen entsprechen offenbar verschiedenen Phasensystemen. Außer den Reduktionsprodukten des Eisenoxys werden am Schlusse bei hohen Kohlenmonoxydkonzentrationen auch niedrigere Oxyde des Titans beteiligt sein. Am übersichtlichsten liegen die Verhältnisse bei der mittleren Mischung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$.

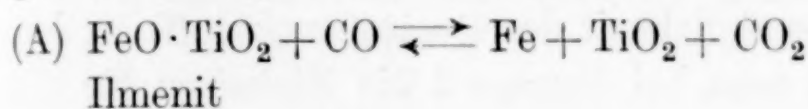
Bei ihrem reduktiven Abbau muß man dem Ilmenit, der Verbindung FeTiO_3 , dem Ferrometatitanat, begegnen, welcher mit dem Eisenoxyd Fe_2O_3 isomorph ist. Wie bekannt, werden die in der Natur auftretenden, titanhaltigen Eisenoxyde als isomorphe Mischungen von Eisenoxyd mit Ilmenit aufgefaßt. Die Stufe Fe_3O_4 -Wüstit ist in keinem der drei Abbaudiagramme angedeutet, auffallend ist vielmehr, daß in dem Gebiete, in dem wir bei der Eisenoxydreduktion gewöhnlich dem Oxydoxydul und dem Wüstit begegnen, hohe, den fast vollen Umsatz des Kohlenmonoxyds zu Dioxyd ermöglichende, Sauerstofftensionen beobachtet werden. In dem Gebiete sehr hoher Kohlendioxydprozentage dürfte das Bodenkörperpaar Fe_2O_3 -Ilmenit eine Rolle spielen, wobei wir es dahingestellt sein lassen wollen, ob die festen Lösungen an allen Stellen homogen sind.

Es wäre zweckmäßig gewesen, auch eine Mischung von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2$ zu studieren, um die Gleichgewichtslage des Phasenpaares Metall-Ilmenit kennenzulernen. Wir nehmen aber an, daß sie in dem kurzen Horizontalenstück der titanreichsten Mischung vorliegt, falls nicht Ilmenit auch mit Titandioxyd noch irgendwelche Reaktionen kristallochemischer Natur einzugehen vermag. Zu solchen liegt aber kaum Anlaß vor. Unter diesen Voraussetzungen hätten wir bei 800° als charakteristisches Gasgleichgewicht über dem Bodenphasentriplett Metall-Ilmenit-Titandioxyd ein solches von 6,1% CO_2 und 93,9% CO ; bei 1000° liegt es nur um wenig höher, nämlich bei 7,1% CO_2 und 92,9% CO . (Stufe A) Titandioxyd ist zwar, wie Tabelle 2 zeigte, unter so hohen Kohlenmonoxydkonzentrationen selbst schwach reduzierbar; die Reduzierbarkeit zu niederen Titanoxiden tritt aber bei Anwesenheit von Eisenoxiden so stark zurück, daß sie als ein Faktor zweiter Ordnung angesehen werden darf.

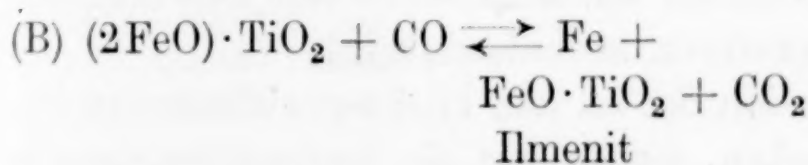
Bei der mittleren Mischung begegnen wir, ehe wir zu den eben genannten tiefen Gleichgewichtslagen absinken, einer langen Horizontalen, welche bei 800° einem Gasgleichgewicht 22% CO_2 , 78% CO , bei 1000° einem solchen von ungefähr 16% CO_2 , 84% CO entspricht. (Stufe B) Diesem heterogenen Gleichgewicht ist ein anderes Bodenkörpertriplekt zuzuordnen. Zwei Phasen dürften festliegen, das Metall

und der Ilmenit, die Reduktionsprodukte; welches ist nun aber die Phase, aus der die beiden durch Reduktion entstehen? Darüber gibt uns die Länge der Stufe B Auskunft; sie erreicht ihr Ende unter Absinken auf die Stufe A, sobald die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Oxyduleisens reduziert ist, sobald das Verhältnis des noch vorhandenen zum Titandioxyd 1:1 geworden, d. h. sobald neben Metall nur noch Ilmenit übrig geblieben ist. Unser mittleres Fe_2O_3 - TiO_2 -Präparat entspricht nur angenähert der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, in Wahrheit enthält es ungefähr 4% Fe_2O_3 mehr. Trotzdem kann man aber sehen, daß der Anfang der langen Horizontalen B der Zusammensetzung $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ sehr nahe kommt. Das Gleiche läßt sich aus der Abbauisotherme für 1000° , insbesondere des Gemischs $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ entnehmen; allerdings ist dort der Beginn der Stufe B nicht sehr scharf markiert. Es besteht die Möglichkeit, daß zwischen der neuen Phase und dem Wüstit eine begrenzte Mischbarkeit besteht.

Wenn wir die Ergebnisse zusammenfassen, hätten wir die heterogenen Gleichgewichte bei Stufe A durch die Gleichung



bei Stufe B durch



zu charakterisieren. Die Verbindung $(2\text{FeO}) \cdot \text{TiO}_2$ entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Silikat Fayalit und kann als Ferroorthotitanat bezeichnet werden.

In seiner Reduzierbarkeit steht es zwischen Wüstit und Ilmenit. Aus diesen Erörterungen ergibt sich obenstehendes Phasenschema.

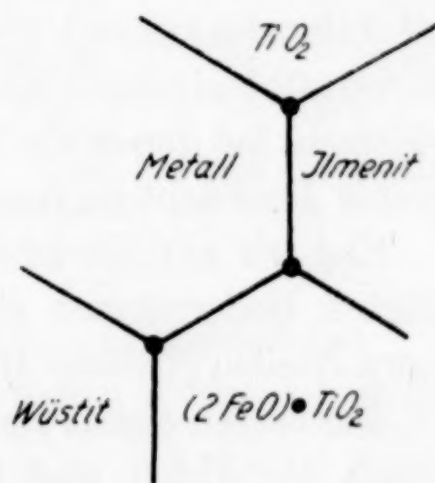


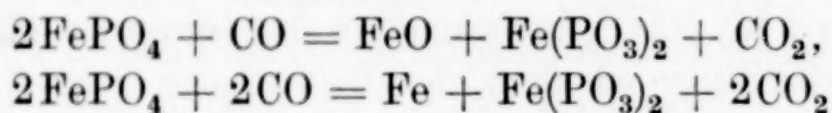
Fig. 6

Reduktion des Eisenphosphates

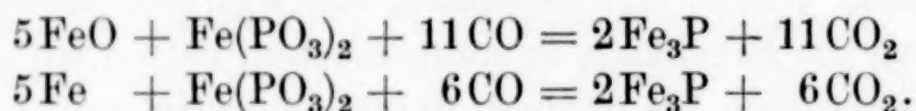
Zur Herstellung der Mischungen von Eisenoxyd mit Ferriphosphat haben wir berechnete Mengen von Ammoniumphosphat in überschüssigem Ammoniak gelöst und diese Mischung in kleinen Portionen in die berechnete Menge einer Ferrinitratlösung unter ständigem Rühren eingetragen. Der hellgelbe bzw. braune Niederschlag wurde gewaschen, abgesaugt und bei 100° getrocknet. Da er noch Wasser zurückhielt, wurde er im Sauerstoffstrom zur Gewichtskonstanz geglüht. Wir ver-

wendeten zwei Präparate; die Analyse des ersten ergab 56,18% Fe_2O_3 und 43,90% P_2O_5 entsprechend der Zusammensetzung FePO_4 . Das zweite enthielt einen kräftigen Überschuß an Eisenoxyd und ergab die Analysenwerte 79,01% Fe_2O_3 und 22,77% P_2O_5 , entspricht also ungefähr der Zusammensetzung $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ bzw. $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{FePO}_4$ mit einem Überschuß von etwa 2% Fe_2O_3 .

Da auch der Phosphatrest der Eisenphosphate reduziert werden kann, haben wir zwei Gruppen von Reduktionsvorgängen zu unterscheiden, solche, an denen nur die Oxydationsstufen des Eisens, und solche, an denen auch die Phosphatreste beteiligt sind. Der ersten Gruppe z. B. würden Vorgänge wie



angehören, der zweiten Umsetzungen wie



Wegen der Beteiligungsmöglichkeit des Gesamtsauerstoffs an den Reduktionsreaktionen muß man bei Gruppe 2 die Einheiten für die Sauerstoffabszissen anders wählen, als bei den bisher behandelten Systemen, bei denen die Reduktion der Zusatzstoffe erst weit oberhalb unserer Beobachtungstemperaturen bedeutsam wird.

Ehe wir auf die Diskussion der an den Gleichgewichtsstufen beteiligten Bodenphasen eingehen, wollen wir die Beobachtungsergebnisse mitteilen (Tabelle 4) und deren graphische Darstellung betrachten.

Am besten eignet sich für die Untersuchung der Natur der Bodenphasen die Fig. 7 und insbesondere das Abbaudiagramm der Verbindung FePO_4 . Das Phosphat läßt sich zunächst gut reduzieren, wir dürfen aber als sicher annehmen, daß, solange die Reduktionsreaktion reines Kohlendioxyd liefert, die Phosphatreste unangegriffen bleiben und nur Ferrisauerstoff abgegeben wird. Sobald ziemlich genau drei Viertel dieses Sauerstoffs den Bodenkörpern entzogen sind, sinkt die Kurve fast senkrecht zu sehr tiefen Kohlendioxydwerten (9% CO_2 , 91% CO) ab, in ein Gebiet, in dem wir bei der Reduktion reiner Eisenoxyde der Metallphase mit höchstens verschwindend kleinen Sauerstoffmengen und evtl. auch einem kleinen Carbidgehalt begegnen.

Aus dem Anfangspunkt der tiefgelegenen Gleichgewichtshorizontalen ist abzuleiten, daß in den Bodenphasen sowohl Ferri- als Ferroverbindungen auftreten und zwar im Verhältnis 1:3. Die Phasenregel verlangt, daß längs der Horizontalen ein Bodenphasentriplett unter

Tabelle 4

Nr.	Einwirkungs- dauer in Std.	Ladung CO cm ³	Druck im Reaktionsrohr		Analyse CO ₂ %	Ent- zogene O ₂ cm ³	Rest- sauer- stoff %
			Anfang	Ende			
Beobachter: A. LAYMANN							
Fe ₂ O ₃ + P ₂ O ₅							
Temp. 900°. Einwaage 1,1445 g Fe ₂ O ₃ + P ₂ O ₅ . Al ₂ O ₃ -Schiffchen							
1	48	21,7	Druck während der Reaktion konstant	100,00	10,9	41,61	
2	40	24,1		100,00	12,1	40,69	
3	43	16,3		100,00	8,2	40,07	
4	92	6,7		99,89	3,4	39,81	
5	64	6,7		17,44	0,6	39,77	
6	65	5,2		12,65	0,3	39,74	
7	42	10,6		9,80	0,5	39,70	
8	49	16,2		9,18	0,7	39,64	
9—16	48	317,6		8,43	13,4	38,57	
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.		Mittel- wert			
Temp. 900°. Einwaage 1,0947 g Fe ₂ O ₃ + P ₂ O ₅ . Al ₂ O ₃ -Schiffchen							
1	40	35,7	Druck während der Reaktion konstant	100,00	17,9	41,03	
2	43	16,2		100,00	8,1	40,39	
3	92	10,7		100,00	5,4	39,95	
4	64	8,2		29,25	1,2	39,85	
5	66	5,8		14,75	0,4	39,82	
6—15	48	345,7		8,44	14,5	38,60	
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.		Mittel- wert			
Temp. 900°. Einwaage 0,9568 g Fe ₂ O ₃ + P ₂ O ₅ . Al ₂ O ₃ -Schiffchen							
1	46	50,1	Druck während der Reaktion konstant	99,91	25,0	40,19	
2	71	6,9		99,74	3,4	39,87	
3	71	6,1		19,17	0,6	39,82	
4	75	11,7		9,87	0,6	39,76	
5	44	26,3		8,08	1,1	39,66	
3 Fe ₂ O ₃ + P ₂ O ₅							
Temp. 900°. Einwaage 0,5766 g 3Fe ₂ O ₃ + P ₂ O ₅ . Al ₂ O ₃ -Schiffchen							
1	68	21,7	Druck während der Reaktion konstant	100,00	10,9	34,28	
2	41	11,4		100,00	5,7	33,32	
3	47	8,8		88,11	3,9	32,64	
4	47	16,1		77,35	6,2	31,53	
5	41	5,6		56,97	1,6	31,23	
6—10	62	157,6		31,35	24,6	26,41	
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.		Mittel- wert			
11	47	49,5		30,54	7,6	24,78	
12	90	48,8		13,81	3,4	24,02	
13	40	15,6		12,62	1,0	23,80	
14—25	50	556,7	11,37	31,4	16,19		
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.	Mittel- wert				

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr.	Einwirkungs- dauer in Std.	Ladung CO cm ³	Druck im Reaktionsrohr		Analyse CO ₂ %	Ent- zogene O ₂ cm ³	Rest- sauer- stoff %
			Anfang	Ende			
Temp. 900°. Einwaage 0,5436 g 3Fe ₂ O ₃ + P ₂ O ₅ . Al ₂ O ₃ -Schiffchen							
1	69	20,0	Druck während der Reaktion konstant		100,00	10,0	34,33
2	41	15,2			100,00	7,6	32,95
3	47	8,5			79,98	3,4	32,32
4	46	16,0			67,93	5,4	31,29
5	41	5,4			33,96	0,9	31,11
6—12	64	179,8			31,29	28,0	25,18
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.			Mittel- wert		
13	40	38,2			16,06	3,1	24,46
14	39	31,6			13,08	2,1	23,96
15—25	56	524,8			11,53	30,1	16,06
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.			Mittel- wert		
Temp. 900°. Einwaage 0,2952g 3Fe ₂ O ₃ + P ₂ O ₅ . Al ₂ O ₃ -Schiffchen							
1	64	17,3	Druck während der Reaktion konstant		99,97	8,6	33,28
2	48	5,7			79,61	2,3	32,50
3	46	10,7			65,07	3,5	31,27
4	49	4,3			31,64	0,7	31,02
5	93	39,0			31,10	6,1	28,75
6	47	40,5			30,83	6,2	26,28
7	46	30,3			25,81	3,9	24,64
8	53	6,4			17,12	0,5	24,43
9	71	12,6			13,97	0,9	24,04
10—24	48	675,9			11,78	39,8	1,19
	Durch- schnitt	Gesamt- aufg.			Mittel- wert		
25	66	25,0			9,71	1,2	1,15
26	49	22,5			2,46	0,3	0,91

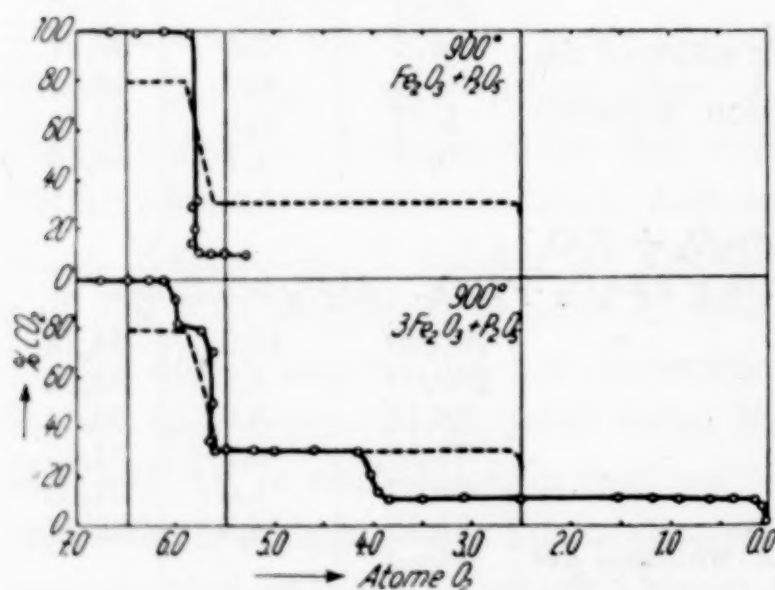
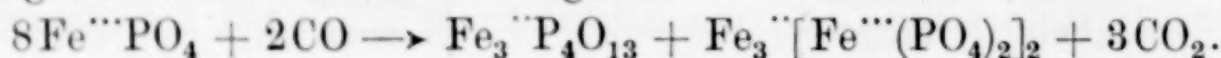


Fig 7

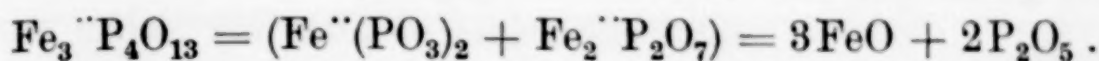
der CO-CO₂-Atmosphäre koexistiert und zwar neben der Metallphase zwei Phosphatphasen. Daß eine dieser beiden eine Ferrophosphatphase ist, erscheint plausibel. Schwieriger ist die Deutung der anderen.

Nach mancherlei vergeblichen Versuchen, über ihre Natur Klarheit zu erlangen, sind wir auf eine Formulierung

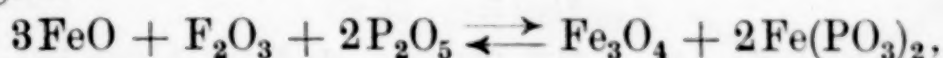
gestoßen, welche mit allen quantitativen Tatsachen im Einklang steht. Es ist das die folgende



Wir geben sie zunächst unter Vorbehalt wieder. Die erste ist eine Ferroverbindung, eine Mischphase von Pyro- und Metaphosphat. Sie entsteht aus ihren Komponenten nach folgender Gleichung

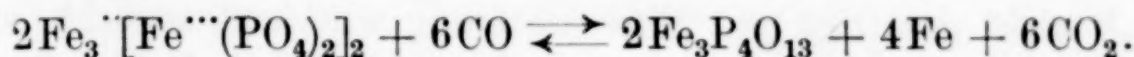


Die zweite wäre als Komplexverbindung, als Ferrosalz einer Ferriphosphorsäure anzusprechen; ihre Konstitution würde dem Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure analog sein. Eine Auflösung der Formel ergibt



man kann sie also auch als Doppelverbindung eines Ferrometaphosphats mit Ferroferrit auffassen.

Ihre weitere Reduktion in dem Gebiete, welches die Bildung von Wüstit ausschließt, würde den folgenden Gang nehmen:



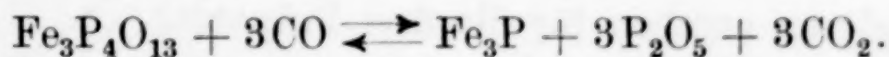
Nach dem Verschwinden der Komplexphase bleiben die Ferrophosphat- und die Metallphase übrig.

Nun ist es wahrscheinlich, daß die letztere Eisenphosphid enthält. Nach KONSTANTINOW¹⁾ löst metallisches Eisen bei 900° 1,7% Phosphor und bildet Eisen-Eisenphosphidmischkristalle mit 10,88% Fe_3P , einer recht ansehnlichen Menge. Die Bildung von Phosphid aus der Ferrophosphatphase ist bei Gegenwart von metallischem Eisen ohne weiteres möglich.



Ist genügend Eisenmetall vorhanden, läßt sich die Reduktion zur Phosphidphase vollständig durchführen. Es bildet sich dabei ein weiteres Gleichgewicht mit dem Bodenphasentriplett Fe_3P -Metall-Ferrophosphat aus, welches von uns nicht beobachtet worden ist. In der Gleichgewichtsatmosphäre dürften nur noch sehr geringe Mengen von Kohlendioxyd enthalten sein.

Bei Mangel an Eisenmetall wird Phosphorpentoxyd frei, entsprechend der Gleichung:



Das Pentoxyd wird dann mit dem Ferrophosphat eine Schlacke bilden. Phosphordampf als Reduktionsprodukt wird sich wohl in der Atmosphäre erst bei sehr hohen Temperaturen zeigen. Unter

¹⁾ N. KONSTANTINOW, Stahl u. Eisen (1910), 1120.

unseren Versuchsbedingungen haben wir keine Andeutung für dessen Auftreten erhalten.

Wir geben zu, daß die Umsetzungsgleichungen reichlich kompliziert erscheinen — aber wir haben zur Zeit keine bessere Formulierung und deshalb wollen wir sie, die mit den quantitativen Verhältnissen im vollen Einklang steht, benutzen, bis eine einfachere Deutung gefunden ist.

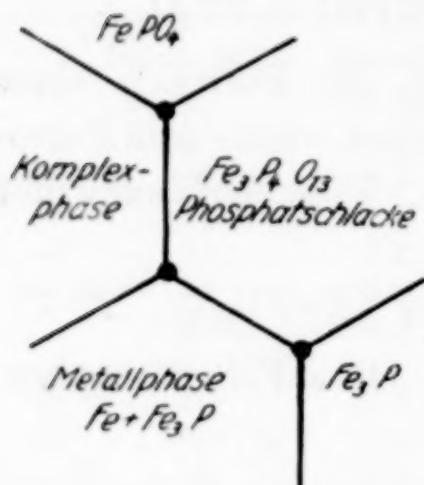


Fig. 8

Wir fügen noch das Schema hinzu, welches die Beziehungen der Bodenphasen zu veranschaulichen geeignet ist, und weiter, daß im Gleichgewichtstriplett Komplexphase-Ferrophosphatphase-Metallphase die letztere an Fe_3P nicht gesättigt ist. Eine Sättigung wird erst erreicht, wenn als Bodenphasen das Triplett Phosphatschlacke- Fe_3P -Metall vorhanden ist.

13. Anhang: Der Einfluß des Chromoxydes

Unseren Untersuchungen über den Einfluß der Gegenwart basischer Oxyde auf die Oxydations-Reduktionsgleichgewichte des Eisens haben wir noch eine solche über die Gleichgewichtsverschiebungen durch das Chromoxyd nachzutragen.

Zur Herstellung möglichst homogener Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -Mischungen gingen wir von Nitratlösungen aus, in denen Chromnitrat und Ferrinitrat im gewünschten Verhältnis waren. Diese Mischungen ließen wir ganz langsam in eine glühende Platinschale tropfen. Das Wasser verdampft sofort, und es entsteht ein sehr inniges Gemisch der Oxyde. Da dieses kleine Mengen von Alkalien und Chromat enthielt, wurde es mit heißem Wasser ausgekocht und bis zur völligen Entfernung des Chromats ausgelaugt. Dieses Produkt wurde durch erneutes Erhitzen im Hochvakuum auf 1000° für die Verwendung bei den Versuchen vorbereitet.

Die Analysen ergaben für die drei Präparate

1. 82,70% Cr_2O_3	16,95% Fe_2O_3
2. 54,50%	45,81%
3. 18,09%	81,93%

Sie entsprechen angenähert den Zusammensetzungen

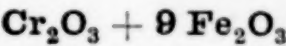
1. $9\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, 2. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, 3. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Die Beobachtungsdaten und ihre bildliche Darstellung finden wir in Tabelle 5 und Fig. 9.

Tabelle 5

Nr.	Einwirkungs- dauer in Std.	Ladung CO cm ³	Druck im Reaktionsrohr		Analyse CO ₂ %	Ent- zogene O ₂ cm ³	Rest- sauer- stoff %
			Anfang	Ende			

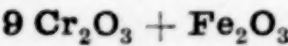
Beobachter: H. FRANZ



Temp. 800°. Einwaage 1,4949 g Fe ₂ O ₃ . Aloska-Schiffchen							
1—8	60 Durchschnitt	69,0 Gesamt- aufg.	Druck während der Reaktion konstant		100,00 Mittel- wert	34,4	27,7
9	71	10,75			67,71	3,6	27,4
10	48	13,2			52,5	3,5	27,2
11	48	11,8			51,0	3,0	26,9
12	98	7,8			49,39	1,9	26,8
13	45	10,05			48,13	2,4	26,6
14	56	22,8			41,47	4,7	26,3
15	88	17,6			37,4	3,3	26,0
16—22	120 Durchschnitt	292,86 Gesamt- aufg.			35,1 Mittel- wert	51,2	22,0
23	160	58,00			34,3	9,9	21,1



Temp. 800°. Einwaage 0,7792 g Fe ₂ O ₃ . Aloska-Schiffchen							
1—8	60 Durchschnitt	67,2 Gesamt- aufg.	Druck während der Reaktion konstant		100,00 Mittel- wert	33,4	25,5
9	71	10,8			76,79	4,1	24,8
10	48	10,7			28,76	1,5	24,6
11	48	6,15			27,30	0,8	24,5
12	98	27,0			14,7	2,0	24,2
13	47	18,8			9,15	0,9	24,1
14	56	25,0			6,21	0,8	23,9
15	89	40,20	440,8	432,5	4,7	0,9	23,8
16	320	50,5	451,4	431,0	6,75	1,7	23,5
17	288	40,0	440,8	423,2	6,6	1,3	23,3

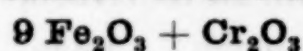


Temp. 800°. Einwaage 0,3205 g Fe ₂ O ₃ . Aloska-Schiffchen							
1	55	4,0	Druck während der Reaktion konstant		100	2,0	29,4
2	48	7,5			35,62	1,3	29,0
3	75	7,1			24,46	0,9	28,7
4	69	8,3			14,9	0,6	28,5
5	47	15,15			8,4	0,6	28,3
6	76	31,7			4,0	0,6	28,1
7—11	80 Durchschnitt	168,65 Gesamt- aufg.			2,26 Mittel- wert	1,9	27,4

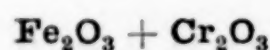
Tabelle 5 (Fortsetzung)

Nr.	Einwirkungs- dauer in Std.	Ladung CO cm ³	Druck im Reaktionsrohr		Analyse CO ₂ %	Ent- zogene O ₂ cm ³	Rest- sauer- stoff %
			Anfang	Ende			

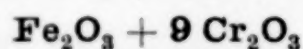
Beobachter: A. LAYMANN


Temp. 800°. Einwaage 1,4735 g Fe₂O₃. Aloska-Schiffchen

1	71	25,4	Druck während der Reaktion konstant	99,20	12,6	29,2
2	40	25,5		99,16	12,6	28,3
3	48	17,7		99,13	8,8	27,7
4	46	16,0		99,10	7,9	27,1
5	50	14,8		55,34	4,1	26,9
6	67	15,2		51,75	3,9	26,6
7	46	20,5		48,20	4,9	26,2
8	47	27,8		42,40	5,9	25,8
9	66	32,4		37,70	6,1	25,3
10—31	54	723,0		34,94	126,3	14,3
	Durchschnitt	Gesamtaufg.		Mittelwert		
32	47	49,8		32,51	8,1	13,5
33	69	33,8		30,92	5,2	13,0
34	50	44,0		24,58	5,4	12,4
35	44	13,8		24,40	1,7	12,2
36	48	19,3		24,12	2,3	12,0
37	71	13,6		23,43	1,6	11,8
38	42	10,0		22,42	1,1	11,7


Temp. 800°. Einwaage 1,0940 g Fe₂O₃. Aloska-Schiffchen

1—5	52	106,4	Druck während der Reaktion konstant	99,35	52,8	25,0
	Durchschnitt	Gesamtaufg.		Mittelwert		
6	67	10,2		95,03	4,8	24,5
7	47	11,2		30,73	1,7	24,3
8	47	15,8		24,41	1,9	24,1
9	70	28,7		17,94	2,6	23,8
10	49	35,9		11,90	2,1	23,6
11	92	47,1		8,00	1,9	23,4
12	123	42,5		8,02	1,7	23,2
13	65	37,1		4,31	0,8	23,1
14	47	29,5	273,0	5,41	0,8	23,0
15	182	34,2	313,3	6,22	1,1	22,9
			269,1			
			311,0			


Temp. 800°. Einwaage 0,54495 g Fe₂O₃. Aloska-Schiffchen

1	72	7,6	Druck während der Reaktion konstant	99,01	3,8	29,5
2	44	21,5		24,98	2,7	29,0
3	49	12,8		15,24	1,0	28,8
4	46	17,3		9,13	0,8	28,6
5	51	32,9		5,35	0,9	28,5
6	68	32,8		4,70	0,8	28,3
7	48	40,3		3,26	0,7	28,2
8	47	42,6		2,60	0,5	28,1
9	68	42,7	397,6	4,13	0,9	27,9
			387,7			
			Carbid-Bildung			

Das Chromoxyd wird bei der Versuchstemperatur von 800° nicht angegriffen, und auch seine Gemische mit geringeren Eisenmengen sind auffallend schwer reduzierbar. Diese Eigentümlichkeit beschränkt sich

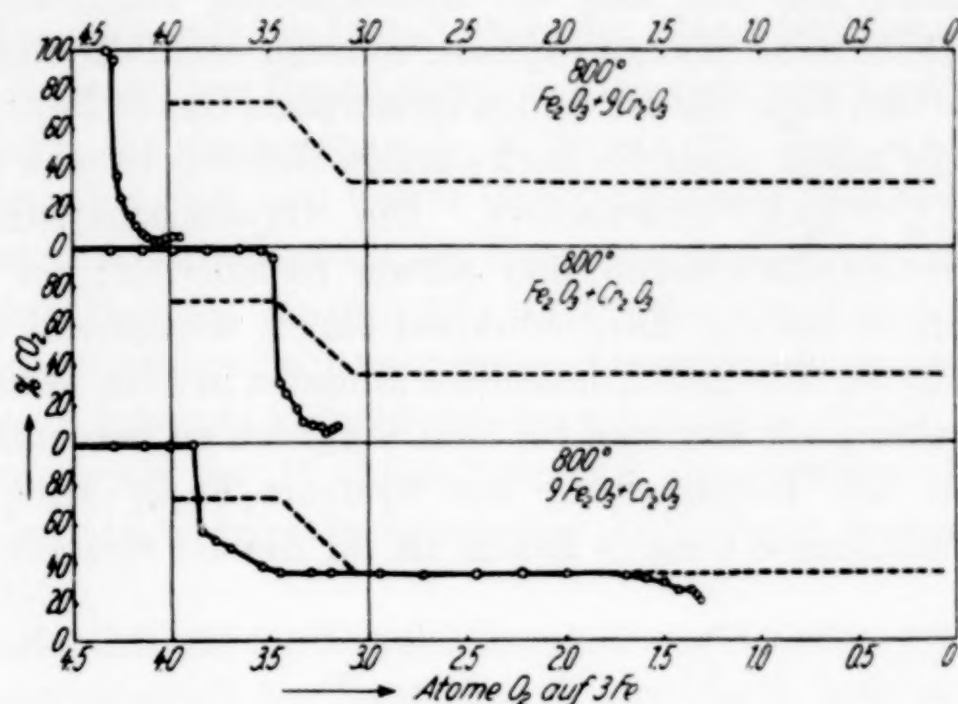
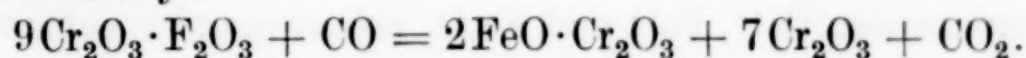


Fig. 9

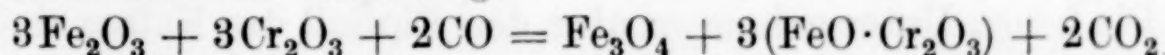
nicht auf das Ferrochromit, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, den Chromeisenstein, von dem man weiß, daß er seinen Sauerstoff erst bei sehr hohen Temperaturen an Reduktionsmittel abgibt.

Das Abbaubild des eisenoxydärmsten Gemisches zeigt das sehr deutlich. Sein schließliches Reduktionsprodukt ist Chromeisenstein neben Chromoxyd

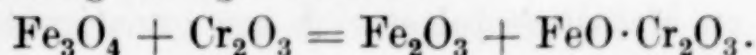


Würden die sauerstoffreicheren Gemische des Chromoxyds mit den Eisenoxyden gut reduzierbar sein, hätte man das Absinken der Kohlendioxydprozente erst bei der Sauerstoffkoordinate 3,0, wo sämtliches Eisen in der Ferroform vorliegt, erwarten dürfen.

Auch bei dem wesentlich eisenoxydreicherem Präparate $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ tritt der Absturz sehr viel früher ein. Seine Reduktion führt zunächst nach der Gleichung



zu einem Gemisch von Eisenoxyduloxyd und Ferrochromit. Beide sind Spinelle und miteinander isomorph; sie haben also die Fähigkeit, Mischkristalle miteinander zu bilden. Solange Chromoxyd im Überschuß ist, kann das Eisenoxyduloxyd durch das Chromoxyd, welches eine besonders hohe Neigung Eisenoxydul zu binden besitzt, nach folgender Gleichung zerlegt werden



Auch Wüstit kann bei überschüssigem Chromoxyd nicht in die Erscheinung treten. Wo Eisenoxydul in irgendeiner Form sich zeigt, wird es sofort vom Chromoxyd gebunden.

Die Phase, aus der sich die Mischkristalle $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ bilden, ist keine reine Eisenoxydphase, sondern ebenfalls eine Mischkristallphase und zwar die der beiden isomorphen Oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$. Ihre Annahme macht auch die merkwürdige Reduktionsbahn des Präparats $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 9\text{Cr}_2\text{O}_3$ verständlich. Die Oxydmischkristalle mit großem Chromoxydüberschuß sind schwer reduzierbar; der Einfluß des Chromoxyds auf die Eisenreduktion ähnelt weitgehend dem des Aluminiumoxyds. Die Reduktionsbilder stimmen in allen wesentlichen Punkten überein; nur hat man bei dem Vergleich zu berücksichtigen, daß wir für die Untersuchung des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ andere Mischungsverhältnisse benutzt haben als für die des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$.

Damit hätten wir alle Oxyde, welche für die Reduktion des Eisens irgendwie praktisch bedeutsam sind, systematisch durchuntersucht. Der Grund und die Größe der Einflüsse sind durch diese Arbeiten im wesentlichen klargelegt. Nur beim Kalk bestehen noch einige Unsicherheiten. Die Deutung der Phasen bei den verschiedenen Gleichgewichtsstufen, welche wir neu festgestellt haben, ist dadurch sehr erschwert, daß sich Mischkristallphasen unter ihnen befinden, in denen drei Komponenten CaO , FeO und Fe_2O_3 nebeneinander auftreten, und bei denen von definierten stöchiometrischen Verhältnissen natürlich keine Rede ist.

Um ihre Zusammensetzung genauer zu ermitteln, waren neue Variationen in dem Mischungsverhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:CaO}$ durchzustudieren und die Homogenisierungsverhältnisse zu verbessern, denn es ist klar, daß Nester von zu hohen oder zu niederen Eisenoxydkonzentrationen die Abbaubilder etwas beeinflussen können.

Die neuen Untersuchungen über den Einfluß des Kalkes sind im wesentlichen abgeschlossen, der Bericht über sie wird in Kürze erfolgen.

Die Durcharbeitung und die Kenntnis aller dieser Einflüsse gestattet uns, uns der Frage zuzuwenden, wie weit sie sich gegenseitig kompensieren lassen, wieweit z. B. die Kieselsäure geeignet ist, den Einfluß des Kalkes, der Kalk den Einfluß der Kieselsäure aufzuheben. Die Reduktion zu Metall gestaltet sich am günstigsten beim zusatz-

freien Wüstit, er ist mit dem geringsten Aufwand an Reduktionsmittel in Metall überführbar. Das Ziel ist stets, das Material vor jeder Reduktion durch geeignete Zusätze so vorzubereiten, daß sich im Reduktionsgange zunächst die größtmögliche Wüstitmenge bilden kann, welche dann sekundär in Metall übergeht. Diese Probleme stehen nun zur Bearbeitung; aus ihrer Lösung werden sich neue theoretische Gesichtspunkte für die sogenannte Möllierung der Erze ergeben.

Praktisch haben sich unsere Untersuchungen bereits bewährt für die Reduktionscharakteristik der Eisenerze, über welche einer unserer Mitarbeiter, Herr Dr. KLÄRDING¹⁾ vor kurzem berichtet hat, nachdem er von einer großen Zahl natürlicher Eisenerze, einer Anregung von R. SCHENCK folgend, Reduktionsabbaudiagramme aufgenommen und die Veränderung der Produkte während der einzelnen Reduktionsstappen mit Hilfe des mineralogischen Mikroskops systematisch verfolgt hatte.

Die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeiten verdanken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welcher wir öffentlich zu danken auch an dieser Stelle nicht unterlassen möchten.

¹⁾ J. KLÄRDING, Arch. Eisenhüttenw. Jg. 5, H. 3 (1931/32), 129/38.

Münster i. W., *Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1932.

Zur Anreicherung von Kaliumisotopen in Pflanzen

II. Mitteilung¹⁾

Von K. HELLER und C. L. WAGNER

Nach F. LORING und J. DRUCE²⁾ besitzt das aus Kartoffelblättern oder -stengeln³⁾ gewonnene Kalium ein bedeutend höheres Atomgewicht (etwa 40,5) und auch stärkere Radioaktivität als das normale Kalium. Sie erklären dies damit, daß in diesen Pflanzenteilen bedeutende Anreicherung eines höheren radioaktiven Kaliumisotops stattfindet. Im Gegensatz dazu konnte, wie wir bereits mitgeteilt haben¹⁾, in Schlempekohle und in ausgereiften Zuckerrübenblättern eine solche Anreicherung des nach HEVESY⁴⁾ radioaktiven Kaliumisotops „41“ von uns nicht nachgewiesen werden.

Da bei den von F. LORING und J. DRUCE^{2, 3)} angewandten Analysenmethoden normalerweise keine so großen Fehler auftreten, daß dadurch die zu hoch gefundenen Werte für das Atomgewicht des Kaliums erklärt werden könnten, und da auch die von ihnen beobachtete stärkere Radioaktivität des aus Kartoffelblättern erhaltenen Kaliumchlorids sehr auffallend ist, hielten wir es für zweckmäßig, unsere Experimente an einem größeren Versuchsmaterial fortzusetzen. Wir haben daher, wie in der I. Mitteilung¹⁾ erwähnt, im Verlaufe des vorigen Jahres das Kalium sowohl aus Zuckerrüben- als auch aus Kartoffelpflanzen in ihren verschiedenen Wachstumsstadien teils über das Perchlorat, teils direkt als Chlorid isoliert und die Atomgewichtswerte des Kaliums durch Wägung von Silberchlorid ermittelt. Über diese Versuche wird im folgenden berichtet.

Versuchsteil

(Mit KURT PEH und BRUNO MENDLIK)

Der Anbau der Kartoffel- und Zuckerrübenpflanzen erfolgte auf Böden, die mit Kaliumchlorid gedüngt waren. Die Ernten der ein-

¹⁾ I. Mitteilung: K. HELLER u. C. L. WAGNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 105—112.

²⁾ F. LORING u. J. DRUCE, Chem. News **141** (1930), 34.

³⁾ J. DRUCE, Chem. News **142** (1931), 33.

⁴⁾ G. v. HEVESY u. M. LÖGSTRUP, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 1.

zelnen Wachstumsperioden wurden jede für sich getrocknet und verbrannt. Das Auslaugen der Aschen, das Filtrieren und Ansäuern der alkalischen, meist farblosen, selten schwach gelben Lösungen geschah auf die bereits in der I. Mitteilung¹⁾ beschriebene Weise. Wo nichts anderes angeführt, betrug die Gesamtmenge des zum Auslaugen verwendeten Wassers jedesmal das vierfache Gewicht der Asche.

Die einzelnen Proben (I—XIII) wurden auf folgende Weise gewonnen:

Probe I. Als Probe I kam das als Kalidünger benutzte Kaliumchlorid zur Verwendung, aus dem ein Vergleichspräparat hergestellt wurde. Das Kalium wurde so wie früher¹⁾ als Perchlorat aus 20%igen Lösungen gefällt und dieses durch sechsmaliges Umkristallisieren gereinigt, wobei der ersten, zweiten und letzten Kristallisation eine Filtration durch ein faserfreies Filtrierpapier vorausging. Aus dem so gereinigten Perchlorat wurde durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom genau so, wie es in unserer I. Mitteilung¹⁾ beschrieben ist, das Chlorid hergestellt. Die einzige Abänderung war die, daß die Apparatur durch ein SCHOTT'sches Glasfrittenfilter von kleiner Porenweite vervollständigt wurde, welches der Chlorwasserstoff unmittelbar vor seinem Eintritt in das Reaktionsrohr passierte. Das gewonnene Chlorid wurde in Quarztiegeln geschmolzen und erstarren gelassen. Dabei kam es oft vor, daß das Salz beim Kristallisieren die Tiegel sprengte. Von der Verwendung der Platintiegel zum Schmelzen sind wir abgekommen, weil diese durch Perchlorat, mit dessen Anwesenheit in Spuren gerechnet werden mußte, merklich angegriffen werden. Nach der ersten Kristallisation bei etwa -10° wurde das Chlorid mittels eines Filterstäbchens von der Mutterlauge befreit.¹⁾ Beim zweiten Umkristallisieren wurde die heiße Lösung durch einen Platinalgoohtiegel filtriert; auch die Trennung der Kristalle von der Mutterlauge erfolgte mit Hilfe dieses Tiegels. Schließlich wurde das Chlorid im Platintiegel auf 450° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Probe II. Kleine Rüben wurden etwa 4 Wochen nach der Aussaat gesammelt, gereinigt und, wie bereits angegeben, aufgearbeitet. Die Fällung des Kaliums, welches sich in dem angesäuerten und filtrierten Aschenauszug befand, erfolgte wieder mit Perchlorsäure. Die weitere Aufarbeitung geschah wie bei Probe I.

Probe III. Rübenblätter mit Stengeln. Ungefähr 10 Wochen nach der Aussaat wurden etwa 1000 Pflanzen aus der Erde gezogen,

¹⁾ K. HELLER u. C. L. WAGNER, l. c.

die Rübe sofort abgetrennt und nur die grünen Blätter samt Stengeln wie die Probe II aufgearbeitet.

Probe IV. Die Ernte der Rübenblätter ohne Stengel erfolgte zu gleicher Zeit wie die der Probe III, und zwar so, daß nur die grünen Blätter von den Stengeln losgelöst und die anderen Teile der Pflanzen am Feld stehen gelassen wurden. Die Aufarbeitung entsprach jener der Probe II.

Probe V. Rübenwurzeln, wie sie bei der Ernte von Probe III erhalten worden waren, wurden gereinigt und dann wie Probe II aufgearbeitet.

Probe VI. Das K a r t o f f e l k r a u t vor der B l ü t e wurde 2 Wochen vor Beginn der Blüte in gleicher Weise wie Probe III geerntet. Aus dem Aschenauszug, der auf etwa 1 Liter eingeeengt wurde, gewannen wir das Kaliumchlorid nicht auf dem Umwege über das Perchlorat, sondern in Anlehnung an die von F. LORING¹⁾ gewählte Methode durch viermaliges Ausfällen mit Chlorwasserstoff, welcher unter Eiskühlung eingeleitet wurde. Die weitere Reinigung erfolgte durch dreimaliges Umkristallisieren aus Wasser, wie bei den aus Perchlorat erhaltenen Chloriden (vgl. Probe I). Das Schmelzen unterblieb; das reine Salz wurde ebenso wie die andern Präparate auf 450° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Probe VII. Das Kartoffelkraut während der Blüte wurde wie Probe III geerntet und aufgearbeitet.

Probe VIII. Die Kartoffelwurzeln wurden bei der Ernte der Proben VI und VII gesammelt und wie Präparat V verarbeitet.

Probe IX. Das Kartoffelkraut nach der Blüte, dessen Ernte 3 Wochen später als die von Probe VII erfolgte, wurde wie diese aufgearbeitet.

Probe X. Vom Kartoffelkraut bei der Ernte standen uns ziemlich große Mengen zur Verfügung. Aus einem Teile davon wurde das Präparat X so wie Probe III aufgearbeitet. Bei der Hauptmenge der Asche, wie sie aus dem

Probe XI. Kartoffelkraut bei der Ernte erhalten worden war, geschah das Auslaugen mit der dem Aschengewicht gleichen Menge Wasser. Das Filtrat wurde wie bei Präparat VI aufgearbeitet.

Probe XII. Dieses Präparat wurde ebenfalls aus dem Kartoffelkraut bei der Ernte gewonnen, indem aus den gesammelten Mutterlaugen von Probe XI das Kalium als Perchlorat gefällt und weiter nach I aufgearbeitet wurde.

¹⁾ F. LORING u. J. DRUCE, l. c.

Probe XIII. Kaliumchlorid „Merck“ pro analysi wurde so wie die aus den Perchloraten erhaltenen Chloride zweimal umkristallisiert und dann bei 450° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Reinheitsprüfungen. Die einzelnen Mutterlaugen, wie wir sie bei der vorletzten Kristallisation der Kaliumchloridpräparate erhielten, wurden eingedampft und die erhaltenen Salze mit Oxalat auf Calcium geprüft. Dieses war nicht nachweisbar. Bei der Empfindlichkeit des angewandten Nachweises ist es sicher, daß die in den Präparaten anwesenden Calciumspuren weniger als 0,01% betrug. Das gleiche negative Resultat ergaben die Prüfungen auf Phosphat und Sulfat, welche nur mit den direkt als Kaliumchlorid gewonnenen Präparaten VI, XI und XIII vorgenommen wurden. Bei der spektrophischen Prüfung, wie sie von Herrn KURT PEH im Zeiss-Laboratorium in Jena vorgenommen wurde, konnte in den aus Perchloraten erhaltenen Chloriden der Präparate I, II, X und XII kein Rubidium nachgewiesen werden, während auf den von Vergleichslösungen aufgenommenen Spektrogrammen Zusätze von 0,1% Rubidiumchlorid zu Kaliumchlorid noch gut zu erkennen waren.

Die Analysen wurden ähnlich, wie in der I. Mitteilung¹⁾ beschrieben, ausgeführt, doch konnte die Genauigkeit der Einzelbestimmungen weiter getrieben werden, als es dort der Fall war. Die Einwaage erfolgte in 4 g schweren Wägegläschen aus Jenaer Glas mit besonders gutem Schliff auf einer Mikrowaage von W. KUHLMANN. Die dazu gehörigen Gewichte aus Aluminium waren bis auf $\pm 2 \gamma$ geeicht.²⁾ Das zu analysierende Kaliumchlorid wurde in der Achat- schale feinst zerrieben und nochmals im bedeckten Platintiegel 5 Stunden bei 450° erhitzt. Entsprechende Mengen des noch warmen Salzes wurden mittels eines Platinlöffels in die trockenen Wägegläschen eingefüllt und etwa 1 Stunde auf 300° erhitzt. Die Gläschen wurden noch warm verschlossen und nach dem Abkühlen auf $\pm 2 \gamma$ genau gewogen. Nach dem raschen Abfüllen des Kaliumchlorids in einem 500 cm³ fassenden Jenaer Erlenmeyerkolben erfolgte die Rückwaage. Aus der mit 200 cm³ einer etwa 0,04 n-Salpetersäure hergestellten Lösung wurde durch langsame Zugabe des berechneten Volumens einer n/10-Silbernitratlösung unter Schütteln bei rotem Licht Chlorsilber ausgefällt, die Fällung durch Zusatz eines Überschusses von 5 cm³ vervollständigt, dann das Ganze bis zum Sieden erhitzt und 16—18 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Das Ab-

¹⁾ K. HELLER u. C. L. WAGNER, I. c.

²⁾ Nicht „ $\pm 0,2 \gamma$ “, wie in der I. Mitteilung irrtümlich angegeben wurde.

filtrieren des Silberchlorids erfolgte wieder¹⁾ mit Hilfe gewogener Porzellanfiltertiegel, zum Waschen dienten 200 cm³ einer etwa 0,07 n-Salpetersäure. Dieses Waschwasser wurde getrennt aufgefangen und nephelometrisch auf seinen Gehalt an Silberchlorid untersucht; dazu wurde ein Nephelometer von H. KLEINMANN²⁾ verwendet. Die Ausführung erfolgte unter Berücksichtigung der Ergebnisse bekannter Untersuchungen³⁾, wie sie O. HÖNIGSCHMID und Mitarbeiter⁴⁾ beschreiben. Der Wert für das so bestimmte Silberchlorid schwankte bei den einzelnen Analysen zwischen 90 und 215 γ . Bemerkt sei noch, daß auch die zur Analyse gebrauchten Lösungen von Silbernitrat und Salpetersäure (beides MERCK'sche Präparate pro analysi) sich bei nephelometrischer Prüfung als chlorfrei erwiesen.

Die zur Aufnahme des ausgefällten Chlorsilbers dienenden und ebenso die als Tara verwendeten Porzellanfiltertiegel wurden vor den Wägungen 14—16 Stunden auf 300° erhitzt⁵⁾ und zwar in elektrisch geheizten Aluminiumblöcken unter Vorsichtsmaßregeln, die einen vollständigen Staubschutz gewährten. Bezüglich sonstiger Einzelheiten der Arbeitsbedingungen kann auf die I. Mitteilung⁶⁾ verwiesen werden. Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum korrigiert, wobei für das spezifische Gewicht des Kaliumchlorids 1,995, für das des Silberchlorids 5,6 und für das des Aluminiums 2,7 angenommen wurde.

Die in den folgenden Tabellen für das Kalium angeführten Atomgewichtswerte sind unter Verwendung der Zahl 35,457 für das Atomgewicht von Chlor und von 2,156358 für den Logarithmus des Molekulargewichts von Silberchlorid berechnet. Die angegebenen Werte für die Ein- und Auswaage sind die nach Anbringung der entsprechenden Gewichts-, Vakuums- und Waschwasserkorrekturen erhaltenen.

Die erste Versuchsreihe — Tabelle 1 — bringt jene Analysenresultate, welche für die über das Perchlorat gereinigten Präparate gefunden wurden.

¹⁾ K. HELLER u. C. L. WAGNER, l. c.

²⁾ H. KLEINMANN, Biochem. Ztschr. **99** (1919), 115, 135; ferner **137** (1923), 144.

³⁾ TH. W. RICHARDS, „Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte“ (1909), 321, 677, 685, 718, 740; H. KLEINMANN, Koll.-Ztschr. **27** (1920), 236.

⁴⁾ O. HÖNIGSCHMID, SAFTER BEDR CHAN u. L. BIRKENBACH, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 332.

⁵⁾ Vgl. O. HÖNIGSCHMID und J. GOUBEAU, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 93.

⁶⁾ K. HELLER u. C. L. WAGNER, l. c.

Tabelle 1

Probe Nr.	Kaliumchlorid aus	Einwaage KCl in mg	Auswaage AgCl in mg	Atomgewicht von Kalium
I	Kalidünger	259,19	498,17	39,119
		263,15	505,86	39,107
II	Kleine Rüben	254,73	489,63	39,114
		247,34	475,40	39,118
III	Rübenblätter mit Stengeln	247,34	475,37	39,123
		249,57	479,81	39,099
IV	Rübenblätter ohne Stengel	247,36	475,45	39,116
		253,34	486,93	39,118
V	Rübenwurzeln	242,86	466,82	39,113
		253,55	487,40	39,108
VII	Kartoffelkraut während d. Blüte	247,42	475,68	39,098
		251,22	482,86	39,118
VIII	Kartoffelwurzeln	259,04	497,89	39,118
		253,60	487,38	39,126 (max.)
IX	Kartoffelkraut nach der Blüte	248,10	476,82	39,124
		243,69	468,46	39,106
X	Kartoffelkraut bei der Ernte	249,96	480,57	39,097 (min.)
		274,18	526,96	39,122

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, sind die für die acht Präparate II bis V und VII bis X ermittelten Atomgewichtswerte des Kaliums durchschnittlich etwas zu hoch; ihr Mittel beträgt 39,114. Das gleiche gilt auch für das aus Kalidünger gewonnene, also nicht dem verarbeiteten Pflanzenmaterial entstammende Präparat I, welches die beiden Werte 39,107 und 39,119, im Mittel also den mit 39,114 praktisch identischen Wert 39,113 geliefert hat. Das Gesamtmittel von Tabelle 1 hat somit gleichfalls den Wert 39,114 statt 39,104. Den Grund für diese mittlere Abweichung von $\frac{1}{4}\text{‰}$ können wir nicht angeben; er ist vielleicht in den bei den Einwaagen mitgewogenen Spuren Wasser zu suchen. Die tatsächlichen Fehlergrenzen betragen $+0,022$ bis $-0,007$ Einheiten des Atomgewichts 39,104.

Die zweite Versuchsreihe — Tabelle 2 — enthält die Analysen von jenen Proben, welche, wie oben beschrieben, auf ähnliche Art gewonnen waren wie die von F. LORING und J. DRUCE¹⁾ analysierten Präparate.

Tabelle 2 zeigt, daß auch die Analyse der dort angeführten vier Präparate VI und XI—XIII im Mittel etwas zu hohe Atomgewichtswerte für das Kalium liefert, nämlich 39,111, wobei die tatsächlichen Fehlergrenzen $+0,021$ bis $-0,008$ Einheiten des Atomgewichts 39,104

¹⁾ F. LORING u. J. DRUCE, l. c.

Tabelle 2

Probe Nr.	Kaliumchlorid aus	Einwaage KCl in mg	Auswaage AgCl in mg	Atomgewicht von Kalium
XIII	KCl „Merck“	253,97 261,52	488,10 502,62	39,125 39,123
VI	Kartoffelkraut vor der Blüte	252,62 252,79 249,30 245,58	485,23 485,98 479,17 472,06	(39,167 ?) 39,102 39,118 39,111
XI	Kartoffelkraut bei der Ernte	243,44 263,21	468,01 505,95	39,101 39,111
XII	Kartoffelkraut bei der Ernte über KClO_4 gereinigt	243,36 263,00	467,79 505,65	39,112 39,096

betragen. Für die Mittelbildung wurde die erste Analyse der Probe VI, welche ein verhältnismäßig hohes Atomgewicht des Kaliums (39,167) ergeben hat, verworfen, weil durch die drei andern Analysen derselben Probe sichergestellt ist, daß dieser herausfallende Wert auf irgendeinen unbemerkt gebliebenen Arbeitsfehler zurückzuführen ist. Dem Umstand, daß gerade das nicht aus dem Pflanzenmaterial, sondern aus MERCK'schem Kaliumchlorid pro analysi gewonnene Präparat XIII die höchsten Atomgewichtswerte in dieser Tabelle ergibt (im Mittel 39,124), ist in Anbetracht der erreichten Fehlergrenzen wohl keine Bedeutung beizumessen.

Außer diesen sorgfältigst durchgeführten Analysen der in Tabelle 1 und 2 verzeichneten Präparate wurden im Gange der Reinigung des Präparats VI von einigen Salzen, die durch Eindampfen der einzelnen Mutterlaugen gewonnen worden waren, zur Kontrolle Chloridbestimmungen nach üblichen analytischen Methoden ausgeführt. Aus ihnen ergaben sich Atomgewichtswerte für das Kalium, die durchwegs kleiner als 39,0 waren.

Schließlich wurde auch noch die Einwirkung einiger Präparate auf die photographische Platte untersucht. Dabei ergab sich nach 7 Tagen überhaupt kein Effekt, nach 10 Wochen war wohl eine Einwirkung auf die Platten wahrzunehmen, doch war die durch „Kaliumchlorid Merck“ hervorgerufene Schwärzung nicht merklich schwächer als die durch die untersuchten Proben verursachte.

Diskussion der Ergebnisse

Bei der Atomgewichtsbestimmung des Kaliums, wie es sich im Kraut und in den Wurzeln von Kartoffeln und Zuckerrüben in ver-

schiedenen Wachstumsperioden vorfindet, wurden — gemäß Tabelle 1 und 2 — Zahlen erhalten, die keine über die Versuchsfehler hinausgehenden Unterschiede von den für Kalium nicht pflanzlichen Ursprungs ermittelten Atomgewichtswerten erkennen lassen. Während die sieben Atomgewichtsbestimmungen der I. Mitteilung¹⁾ Werte zwischen 39,07 und 39,17 geliefert haben, liegen 27 Bestimmungen der vorliegenden (II.) Mitteilung zwischen 39,096 und 39,126. Diese Verminderung der Fehlerbreite von 0,1 auf 0,03 Einheiten des Atomgewichts läßt nur mehr noch die Möglichkeit zu, daß in dem von uns bearbeiteten Material eine Anreicherung des Kaliumisotops „41“ in einem Ausmaß von höchstens 1,1% (entsprechend dem größten Werte 39,126!) stattgefunden hat, während nach den Versuchen der I. Mitteilung¹⁾ über eine Anreicherung von weniger als 5% keine bestimmte Aussage gemacht werden konnte.

Dieses Ergebnis steht in striktem Widerspruch zu den Angaben von F. LORING und J. DRUCE²⁾, nach welchen in Kartoffelblättern eine Anreicherung des Kaliumisotops „41“ in einem Betrage von etwa 70% (entsprechend einem Atomgewicht von 40,5) stattfinden müßte. Eine kritische Betrachtung ihrer Arbeitsweise genügt nicht zur Beseitigung dieses Widerspruchs. Analysenfehler, welche ein Atomgewicht des Kaliums von 40,5 statt 39,1 ergeben, sind ebenso unwahrscheinlich wie eine starke Verunreinigung des eingeleiteten Chlorwasserstoffs mit Brom- oder Jodwasserstoff. Eine ungenügende Reinigung des Kaliumchlorids müßte nach unseren Versuchen eher einen zu niedrigen Atomgewichtswert ergeben, welcher durch den Gehalt des analysierten Präparats an Natriumchlorid bedingt ist.

Es wäre noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß F. LORING und J. DRUCE²⁾ ihre Kartoffelpflanzen auf Böden geerntet haben, die relativ reich an Rubidium sind. Eine Anreicherung dieses Elements in Kartoffelpflanzen ist zwar bisher unseres Wissens nicht beobachtet worden, aber es könnte sein, daß auch bei einem geringen Gehalt der Blätter an Rubidium das Filtrat, welches durch Auslaugen der Pflanzenasche mit einer zur Lösung der Carbonate ungenügenden Wassermenge erhalten wird, das sehr leicht lösliche Rubidiumcarbonat stark angereichert enthält. Da LORING und DRUCE²⁾ ihr Kaliumchlorid zweifellos nur ungenügend gereinigt haben — sie konnten darin noch Sulfat nachweisen — so könnte dann ein Präparat analysiert worden sein, welches noch erhebliche Mengen von Rubidiumchlorid

¹⁾ K. HELLER u. C. L. WAGNER, l. c.

²⁾ F. LORING u. J. DRUCE, l. c.

enthielt. Mit dieser Annahme stünde die von genannten Autoren beobachtete stärkere Radioaktivität in Einklang. Freilich entspräche erst ein Gehalt von etwa 5% Rubidiumchlorid einem Atomgewicht von 40,5.

Zusammenfassung

In Fortsetzung der in unserer I. Mitteilung¹⁾ veröffentlichten Versuche wurden Atomgewichtsbestimmungen von Kalium ausgeführt, wie es sich im Kraut und in den Wurzeln von Kartoffeln und Zuckerrüben in verschiedenen Wachstumsstadien vorfindet.

Im ganzen wurden aus den Pflanzenaschen elf reine Präparate von Kaliumchlorid hergestellt und analysiert. Verwendet man für das Atomgewicht von Chlor die Zahl 35,457, so ergaben 23 Einzelbestimmungen Werte für das Atomgewicht des Kaliums, welche zwischen 39,096 und 39,126 liegen. In den gleichen Bereich fallen auch vier Atomgewichtswerte des Kaliums, die sich aus der Analyse von zwei zum Vergleiche aus nicht pflanzlichem Material hergestellten Präparaten (zur Düngung verwendetes Salz und MERCK'sches Kaliumchlorid pro analysi) ergaben. Auf Grund sämtlicher Analysen wurden für das Kalium Werte erhalten, welche im Mittel um fast $\frac{1}{4}\%$ höher liegen als dem Normalgemisch seiner Isotope (39,104) entspricht. Dieser etwas erhöhte Wert kommt aber in gleicher Weise dem Kalium pflanzlichen und nicht pflanzlichen Ursprungs zu und liegt noch innerhalb der Fehlergrenzen der von uns angewandten Methoden. Man darf also aus ihm nicht auf Anreicherung eines höheren Isotops schließen.

Aber selbst wenn eine solche Anreicherung eines höheren Kaliumisotops „41“ tatsächlich stattfände, so würde diese im Falle des von uns beobachteten Höchstwertes von 39,126 erst etwa 1% ausmachen. Dieser Befund steht in Widerspruch zu den Angaben von F. LORING und J. DRUCE²⁾, nach welchen in Kartoffelblättern eine Anreicherung von etwa 70% — einem durchschnittlichen Atomgewicht von 40,5 entsprechend — stattfindet.

¹⁾ K. HELLER u. C. L. WAGNER, I. c.

²⁾ F. LORING u. J. DRUCE, I. c.

Prag, Physikalisch-Chemisches und Chemisches Institut der Deutschen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1932.

Beiträge zum Studium chemischer Reaktionen in konzentriertem Elektrolytmilieu. 13. Bericht

Einige Versuche zur Oxydation von Bromwasserstoff bzw. Chlorwasserstoff mittels Wasserstoffsuperoxyd in konzentrierten Elektrolyten

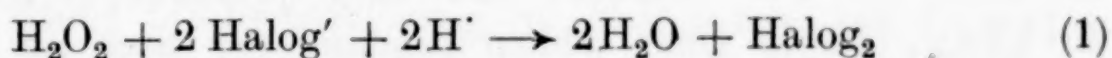
Von M. BOBTELSKY

(Unter experimenteller Mitarbeit
von CH. RADOVENSKY-CHOLATNIKOW)

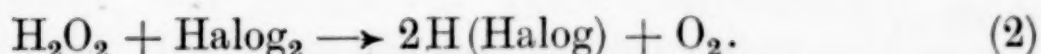
Mit 2 Figuren im Text

I. Problemstellung

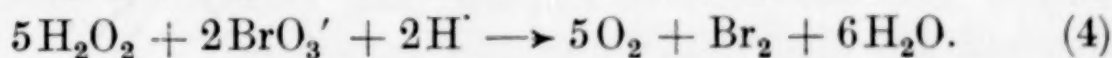
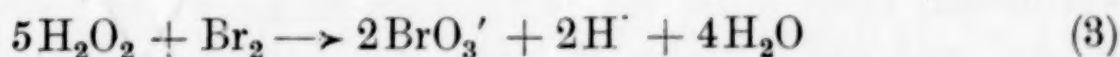
Die Reaktionen zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Halogenwasserstoffen können zweierlei Natur sein. Entweder führen sie bloß zur Halogenbefreiung nach Gleichung (1):



oder aber das befreite elementare Halogen reagiert bei geeigneten Bedingungen dann weiter mit einem zweiten H_2O_2 -Molekül nach Gleichung (2):



Die Reaktionen nach Gleichung (1) sind Zeitreaktionen. Ihre Geschwindigkeiten werden in weitgehendem Maße durch die Gegenwart konzentrierter Elektrolyte beeinflusst. Beide früheren Reaktionen verlaufen irreversibel. Was speziell die HBr -Reaktion mittels H_2O_2 anbelangt, so wäre noch ein anderer Verlauf als nach Gleichung (2) denkbar:



Wie Versuche von BRAY und LIVINGSTON¹⁾, die in Gegenwart von H_2SO_4 bzw. HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur sowie bei 50 bis 60° ausgeführt wurden, lehren, läuft die in Betracht kommende Reak-

¹⁾ W. C. BRAY u. R. S. LIVINGSTON, Journ. Am. chem. Soc. **45** (1923), 1251.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 206.

tion nur nach Gleichung (2) und nicht nach den Gleichungen (3) und (4). Nach Angaben mancher Autoren soll Reaktion (1) durch H-Ionen begünstigt werden, während Reaktion (2) im Gegenteil gehindert werden soll.

In welchem Maßstabe die untersuchte Reaktion nach Gleichung (1) oder (2) verläuft, hängt außer von der Gegenwart größerer Säuremengen, vor allem von dem angewandten Halogenid sowie von den Arbeitsbedingungen ab. Arbeitet man z. B. mit kleineren HBr-Mengen und sorgt man dafür, daß das befreite Halogen sofort aus dem Milieu entfernt wird, so hat man (vgl. weiteres Material) in saurem Milieu eine 100%ige Brombefreiung nach Gleichung (1). Läßt man aber die HBr-Oxydation in konzentriertem sauren Milieu sich abspielen, ohne daß das befreite Brom ausgetrieben wird, so merkt man nach einiger Zeit (etwa 30') bei Zimmertemperatur eine ganz geringe O_2 -Entwicklung. Intensiver wird die O_2 -Entwicklung bei der Chlorbefreiung aus Salzsäure. Im letzteren Fall erfolgt ja die HCl-Oxydation erst, wenn die HCl-Konzentration ziemlich hoch getrieben wird. Den H-Ionen dürfte kaum eine katalysierende Rolle zugeschrieben werden, wie es von mancher Seite behauptet wurde. Wie wir weiter aus den Diagrammen entnehmen werden, ist die Wirkung sowohl der Salzsäure als auch der Schwefelsäure eine ausgesprochene Neutralsäurewirkung, die in einer labilen Bindung der noch im Milieu vorhandenen freien Wassermoleküle zum Ausdruck kommt. Zur Frage des Zustandes von $H^+ + (Halog)'$ in konzentriertem Elektrolytmilieu soll später an Hand von Versuchen Stellung genommen werden.

Unsere Aufgabe bestand darin, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen die Halogenwasserstoffe mit möglichst wenig H_2O_2 rasch und ohne Störungen ihr Halogen befreien. Unseres Wissens existiert bis jetzt keine systematische Untersuchung der in Frage kommenden Reaktion in konzentriertem Elektrolytmilieu. Die Reaktion nach Gleichung (2) suchten wir dadurch auszuschalten, daß wir von vornherein nicht unter ein bestimmtes Minimum an Säure heruntergingen und das befreite Halogen mit konstanter Geschwindigkeit dauernd aus dem Reaktionsmilieu entfernten.

Eine andere Aufgabe hatten die anderen Autoren, die sich mit der $H_2O_2 + H(Halog)$ -Reaktion befaßten, vor Augen. Für sie war es das Ziel, die H_2O_2 -Zersetzung nach Gleichung (2) zu studieren. Sie führten ihre Versuche sowohl in verdünnten Säuren als auch in anderen verdünnten Elektrolytlösungen durch.

2. Methodik

Die Methodik der Halogenaustreibung sowie -bestimmung blieb in dieser Arbeit genau dieselbe wie in unseren früheren Untersuchungen. Das befreite Halogen wurde mit Hilfe eines konstanten CO_2 -Stromes (2 cm^3 pro Minute) dauernd von Beginn der Reaktion an aus dem Milieu entfernt. Die Reaktionstemperatur wurde auf $\pm 0,1^\circ$ genau gehalten, sie war gewöhnlich 15° . Nachdem das gesamte Gemisch mit Ausnahme von H_2O_2 im Reaktionsgefäß 10 Minuten im Thermostaten gestanden hat, wurde die bemessene H_2O_2 -Menge, rasch hineinfließen lassen, durchgemischt und sofort mit der Cl-Austreibung begonnen. — Der Moment, in dem das H_2O_2 hineingeflossen ist, wurde mit der Stoppuhr fixiert. Das Reaktionsvolumen = 30 cm^3 .

3. Versuche mit Bromwasserstoff

a) Reaktionsordnung

Folgende Versuchsreihen mit konstant überschüssiger H_2O_2 -Menge und wechselnden KBr-Mengen wurden bei 15° ($\pm 0,1^\circ$) ausgeführt: 2 cm^3 30% H_2O_2 -Lösung + 5 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure + $x \text{ cm}^3$ n/2-KBr-Lösung + $(23 - x) \text{ cm}^3$ Wasser.

Die Hälfte des vorhandenen Bromids wurde als Brom ausgetrieben: bei ($x =$) 5 cm^3 n/2-Bromidlösung in 29 Minuten, bei $7,5 \text{ cm}^3$ in 28 Minuten und bei 10 cm^3 in 28 Minuten. Somit ist die Brombefreiungsgeschwindigkeit der Bromidkonzentration direkt proportional. Eine zweite Versuchsreihe wurde bei 15° mit konstanter KBr-Menge und steigenden stark überschüssigen H_2O_2 -Mengen ausgeführt. Die Zusammensetzung der einzelnen Versuche war folgende: $x \text{ cm}^3$ 30% H_2O_2 -Lösung + 5 cm^3 n/2-KBr-Lösung + 5 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure + $(20 - x) \text{ cm}^3$ Wasser. X variierte zwischen 1 und 4. Folgende monomolekulare Konstanten wurden gefunden: für 1 cm^3 H_2O_2 -Lösung: $62 \cdot K^{-4}$, für 2 cm^3 : $105 \cdot K^{-4}$, für 3 cm^3 : $140 \cdot K^{-4}$, für 4 cm^3 : $172 \cdot K^{-4}$. Verwendet man die Formel: $G^1/G^2 = (C_{A_1}/C_{A_2})^p$, so erhält man für p bei 1 und 2 cm^3 : 0,85; bei 1 und 3 cm^3 : 0,85; bei 1 und 4 cm^3 : 0,91; bei 2 und 3 cm^3 : 0,91; bei 2 und 4 cm^3 : 0,89; bei 3 und 4 cm^3 : 0,93. Die Reaktion ist also in bezug auf H_2O_2 monomolekular. Da alle weiteren Versuche mit konstant überschüssiger H_2O_2 -Menge ausgeführt wurden, so wurde bei der Berechnung der Brom austreibgeschwindigkeit die monomolekulare Formel:

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a - x}$$

verwendet. Ersetzt man die konzentrierte Schwefelsäure durch verschiedene Mengen konzentrierter Salzsäure, so bleibt die monomolekulare Abhängigkeit bestehen.

b) Die HBr-Oxydation in Gegenwart von konzentrierten Elektrolyten

Fig. 1 zeigt uns die Ergebnisse der HBr-Oxydation in Gegenwart steigender Mengen Schwefelsäure im Milieu bei 15°. Die Zusammensetzung der einzelnen Versuche war folgende: 2 cm³ 30% H₂O₂-Lösung + 5 cm³ n/2-KBr-Lösung + x cm³ konz. Schwefelsäure + (23 - x) cm³ H₂O. Die Berechnung der Brombefreiungsgeschwindigkeit wurde nach der Formel $K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$ vorgenommen. Die HBr-Molkurve zeigt eine deutliche Umbiegung bei etwa 15 Mol H₂O: 1 Mol H₂SO₄, also

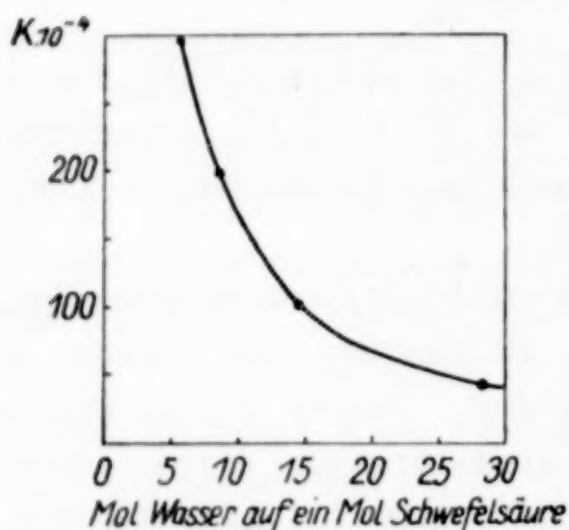


Fig. 1

gerade dort, wo die Schwefelsäure als Neutralsäure Wasser labil zu binden beginnt. Je kleiner das H₂O-H₂SO₄-Verhältnis wird, um so rascher nehmen die K-Werte zu. Bei etwa 5—6 H₂O: 1 H₂SO₄ wird der Kurvenverlauf ganz vertikal. Arbeitet man mit konzentrierter Salzsäure an Stelle von Schwefelsäure, so kann man (wie Versuche uns lehrten) auch in diesem Fall eine starke Zunahme der K-Werte mit Zunahme an HCl konstatieren

(in einem HCl-Konzentrationsgebiet, in dem HCl von dem H₂O₂ überhaupt noch nicht angegriffen wird). Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung von Versuchen mit Salzen (Chloriden und Sulfaten), die zwecks weiterer Beeinflussung der HBr-Oxydationsgeschwindigkeit zu der schwefelsauren Lösung hinzugefügt wurden. Die Berechnung der Br-Befreiungsgeschwindigkeit wurde sowohl nach der monomolekularen als auch nach der katalytischen $\left(K = \frac{x_1}{t_1}\right)$ -Formel ausgeführt. In Gegenwart der meisten Chloride

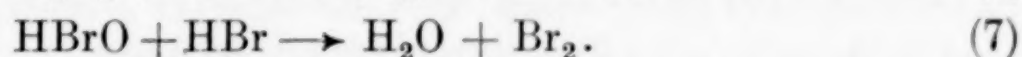
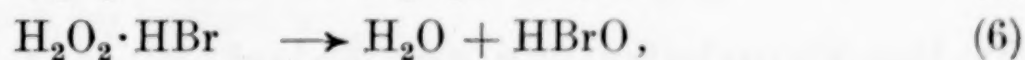
(mit Ausnahme von FeCl₃) ergibt die Formel: $K = \frac{x_1}{t_1}$ bessere Konstanz. In Gegenwart von Sulfaten läuft die erste Hälfte der Reaktion katalytisch, die zweite monomolekular. Zusammenfassend läßt sich über die Wirkung der Chloride folgendes sagen: alle Chloride

Tabelle 1

Zusammensetzung: 2 cm³ 30⁰/₀ H₂O₂-Lösung + 5 cm³ n/2-KBr-Lösung + 3 cm³ konz. Schwefelsäure + 20 cm³ x n-Salzlösung. T = 15°. V = etwa 30 cm³

Salzlösung	Nor- malität	$\frac{x_1}{t_1}$ in cm ³ n/10-Br ₂	Salzlösung	Nor- malität	$K \cdot 10^{-4} =$ $\frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$
H ₂ O	—	etwa 0,20	H ₂ O	—	42
NH ₄ Cl . . .	4	0,26	(NH ₄) ₂ SO ₄ .	4	49
NaCl	4	0,32	MgSO ₄ . . .	4	87
MgCl ₂ . . .	4	0,37	NiSO ₄ . . .	4	92
NiCl ₂ . . .	4	0,39	ZnSO ₄ . . .	4	83
CuCl ₂ . . .	4	0,40	Al ₂ (SO ₄) ₃ .	4	86
ZnCl ₂ . . .	4	0,22	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .	4	83
	8	0,25		8	159
AlCl ₃ . . .	4	0,38	Cr ₂ (SO ₄) ₃ .	4	78
FeCl ₃ . . .	4	0,57			
	8	0,80			

ohne Ausnahme (4 n-Lösungen) wirken beschleunigend auf den untersuchten Prozeß. Die Wirkung der einwertigen Chloride dagegen ist eine sehr geringe. Die zwei- und dreiwertigen Chloride (mit Ausnahme von ZnCl₂) sind in ihrer Wirkung gleich und vergrößern die Br-Befreiungsgeschwindigkeit rund auf das Doppelte. Sonderstellungen nehmen das ZnCl₂ sowie FeCl₃ ein. Ersteres wirkt selbst in 8 n-Lösung wie reines Wasser, letzteres (besonders in hohen Konzentrationen) stark beschleunigend. Etwas schwächer als die Chloride wirken die Sulfate. Auch hier übt das einwertige NH₄-Salz einen kaum merkbaren Einfluß aus. Es ist daraus zu schließen, daß bei der HBr-Oxydation mittels H₂O₂ der Salzeffekt zum größten Teil nur ein Kationeffekt ist. Würden wir uns die Reaktion (1) zerlegt denken, so hätten wir folgende Teilreaktionen:



Der ausgesprochene Kationeffekt würde dann in einer Anziehung des Br'-Elektrons seitens des Kations bestehen, wodurch der Übergang: Br' + O → BrO' nach Gleichung (6) erleichtert wird. Das HBr müßte, um nach Reaktion (5) zu reagieren, in einem Zwischenzustand existieren, in dem das Elektron noch mit dem Bromatom verbunden ist, dabei aber das H' schon deutlich von Br' angezogen wird. Der hohe Fe-Effekt dürfte vielleicht in einer katalytischen H₂O₂-Zerlegung bestehen.

4. Versuche mit Chlorwasserstoff

a) Reaktionsordnung

Bei allen weiteren Versuchen zur HCl-Oxydation mittels H_2O_2 gilt für die Cl-Befreiungsgeschwindigkeit ausschließlich die katalytische Formel: $K = \frac{x_1}{t_1}$ (x_1 = die während eines bestimmten Zeitabschnitts befreite Cl-Menge in n/100; t_1 = Zeitabschnitt in Minuten). Wie Tabelle 2 lehrt, hat man für die verschiedenen HCl-Konzentrationen

Tabelle 2

 $V = \text{etwa } 30 \text{ cm}^3. \quad T = 15^\circ$

cm ³ konz. Salzsäure	cm ³ H ₂ O ₂ -Lsg. (10 ⁰ /o)	cm ³ Wasser	$\frac{x_1}{t_1}$ in cm ³ n/10-Cl ₂
25	1	4	0,6
25	2	3	1,22
25	3	2	1,70
22,5	1	6,5	0,30
22,5	2	5,5	0,63
22,5	3	4,5	0,96

eine Cl-Befreiungsgeschwindigkeit, die überall der H_2O_2 -Konzentration direkt proportional ist. Nach den Versuchen stehen die katalytischen Konstanten in Gegenwart wechselnder HCl-Mengen (H_2O_2 -Menge konstant) in keiner proportionalen Abhängigkeit zur HCl-Konzentration. So z. B. hat man in Gegenwart von 17,5 cm³ konzentrierter Salzsäure (30 cm³ Gesamtvolumen) eine Verdopplung und in Gegenwart von 20 cm³ eine Vervierfachung der Cl-Befreiungsgeschwindigkeit im Vergleich zum Versuch mit 15 cm³ konzentrierter Salzsäure. Verbleibt das befreite Chlor im Reaktionsmilieu, so beginnt nach einiger Zeit eine starke O_2 -Entwicklung, die zu einer H_2O_2 -Zerlegung, die durch HCl katalysiert wird, führt.

b) Die Chlorbefreiung aus Salzsäure in Gegenwart von konzentrierten Säuren

Führt man Versuche mit kleineren HCl-Mengen, so ist man kaum in der Lage, HCl zu oxydieren, selbst auch dann nicht, wenn die H_2O_2 -Konzentration hochgetrieben wird. Hat aber bei einer gegebenen H_2O_2 -Konzentration die Salzsäure ihre untere kritische Konzentrationsgrenze überschritten, so steigt die Cl-Befreiungsgeschwindigkeit dann sehr rapid mit weiterer Zunahme an HCl an. Nicht auf die HCl-Bruttokonzentration kommt es aber an, sondern auf den Grad der Wasserbeanspruchung im Milieu seitens

der vorhandenen konzentrierten Elektrolyte. Hat sich für einen gegebenen Prozeß ein bestimmter Grad der Wasserbeanspruchung eingestellt, so ist eine nur noch geringe weitere Wasserbeanspruchung ausreichend, um einen stillstehenden Prozeß rasch in Gang zu versetzen. In unserem Fall wird die weitere Wasserbeanspruchung im kritischen Gebiet durch die weitere Zugabe verhältnismäßig geringer HCl-Mengen bewirkt.

Ersetzt man im Reaktionsmilieu die konzentrierte Salzsäure teilweise durch konzentrierte Schwefelsäure, so hat man für jede Salzsäuremenge eine genau definierte minimale Schwefelsäuremenge, bei der die Cl-Befreiungsgeschwindigkeit einen deutlichen Sprung in die Höhe aufweist. Um zu beweisen, daß es bei der Cl-Befreiungsgeschwindigkeit nicht auf die absolute HCl-Menge ankommt, haben wir folgende Versuchsreihen mit 2, 4, 6 usw. cm³ konzentrierter Salzsäure bei 15° durchgeführt.¹⁾ Die Zusammensetzung der einzelnen Versuche war folgende: 2 cm³ 30% H₂O₂-Lösung + x cm³ konz. HCl-Lösung + y cm³ konz. H₂SO₄ + [28 - (x + y)] cm³ Wasser. Fig. 2 gibt uns ein Bild der Verhältnisse bei wechselnden HCl- bzw. H₂SO₄-Mengen. Wie die Fig. 2 lehrt, kann man je 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure durch 1 cm³ konzentrierter Salzsäure ersetzen, um zum Umbiegungspunkt zu gelangen. Wie wir sehen, kommt es bei der HCl-Oxydation kaum auf die absolute Cl-Ionenmenge an. Letztere muß doch im kritischen

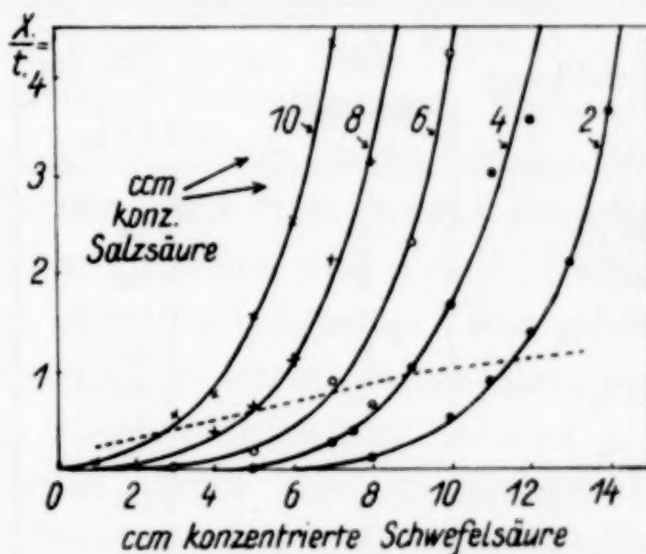


Fig. 2

Gebiet bei Versuchen z. B. mit reiner Salzsäure (ohne Schwefelsäure!) sehr hoch sein. Andererseits aber sind es kaum die undissoziierten HCl-Moleküle, auf die es ankommt, denn ihre Zahl kann mit Zunahme an Salzsäure kaum eine plötzliche Steigerung erleiden.

Im früher erwähnten kritischen Gebiet stellt sich ein bestimmter Grad der Wasserbeanspruchung seitens der gelösten Elektrolyte im Milieu ein. Die H- und Cl-Ionen werden gezwungen, in

¹⁾ Nach Versuchen von B. KIRSON.

engere Fühlung miteinander zu treten, und die Cl_2 -Befreiung steigt rapid in die Höhe mit weiterer Wasserbeanspruchung.

Führt man eine Versuchsreihe zur HCl -Oxydation aus, unter Ersatz der konzentrierten Schwefelsäure durch Eisessig, so findet man auch hier eine kritische Essigsäurekonzentration, bei der die Cl_2 -Befreiung merklich rasch in die Höhe zu steigen beginnt, das geschieht aber bei einem $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ -Molverhältnis von etwa 2—3:1, während das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 15\text{—}12:1$ ist. Bei der Essigsäure dürfte es sich nicht um einen Neutralelektrolyteffekt handeln, sondern um eine einfache Wasserentziehung und Hydratbildung.

c) Die HCl -Oxydation in Gegenwart von Salzen

Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung von Versuchen zur HCl -Oxydation in Gegenwart von einigen Chloriden. Die Zusammensetzung

Tabelle 3

Zusammensetzung: 1 cm^3 30% H_2O_2 -Lösung + 15 cm^3 konz. Salzsäure (1,19) + 10 cm^3 x n-Salzlösung + 4 cm^3 Wasser. $V = \text{etwa } 30\text{ cm}^3$. $T^0 = 15^0 (\pm 01^0)$

Salzlösung	Nor- malität	$K_1 = \frac{x_1}{t_1} \text{ in cm}^3$ n/10- Cl_2	Salzlösung	Nor- malität	$K_1 = \frac{x_1}{t_1} \text{ in cm}^3$ n/10- Cl_2
H_2O	—	0,40—0,30	ZnCl_2 . . .	4	0,37
NH_4Cl . . .	2	0,57		8	0,32
NaCl	2	0,54	CdCl_2 . . .	4	0,36
MgCl_2 . . .	4	0,99	CuCl_2 . . .	4	0,3
	8	2,05		8	0,2
CaCl_2 . . .	4	0,84	AlCl_3 . . .	4	0,91
	6	1,34		8	1,60
MnCl_2 . . .	4	0,66	FeCl_3 . . .	4	0,58
	8	1,05		8	0,85
CoCl_2 . . .	4	0,47			
NiCl_2 . . .	4	0,77			

der einzelnen Versuche sowie die erzielten Resultate sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Wie die Versuche mit Alkalichloriden lehren, üben die Cl -Ionen einen beschleunigenden Effekt aus. Jedoch lehren die Versuche mit gleichkonzentrierten Chloriden verschiedener Kationen, daß der spezifische Kationeffekt ausschlaggebend ist. So z. B. wirkt selbst eine 8 n- ZnCl_2 -Lösung wie reines Wasser. Ebenso auch das CdCl_2 . Ziemlich gering und an der Grenze der Versuchsfehler liegt der Effekt mit CoCl_2 . Das CuCl_2 wirkt verzögernd (vgl. die Co^{++} und Cu^{++} -Effekte mit konzentrierter Salzsäure in Gegenwart von CrO_3 und V_2O_5). Auch das Mn^{++} wirkt nur wie ein Neutralion. Am größten ist

der Effekt mit MgCl_2 . Ein Unterschied zwischen ein- und zweiwertigen Kationen scheint kaum zu bestehen. Allgemein läßt sich folgendes feststellen: Am stärksten beschleunigen diejenigen Chloride, von denen kaum zu erwarten ist, daß sie mit der Salzsäure Komplexe ergeben. Schwächer wirken die komplexbildenden Salze.

5. Die Bestimmung von geringen Bromidmengen in konzentrierten Chloridlösungen mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd

Wie wir bereits den Versuchen zur HBr -Oxydation entnehmen können, beschleunigt unter den früher angeführten Bedingungen die Zugabe 4 n-Chloridlösungen zweiwertiger Kationen die Brombefreiung aus einer Bromidlösung rund auf das Doppelte. Blindversuche lehrten uns, daß die Cl' -Angreifbarkeit unter diesen Arbeitsbedingungen gleich Null ist. (Beim MgCl_2 hat man nach 1 Stunde Reaktionsdauer etwa $0,1 \text{ cm}^3$ n/10-freies Chlor.) Das Brom aus Bromiden wird, wie wir feststellen konnten, quantitativ innerhalb $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden bei 15° befreit und mit CO_2 ausgetrieben. Somit ist auch eine Methode gegeben zur quantitativen Trennung geringer Bromidmengen aus einer konzentrierten Chloridlösung. Hat man z. B. eine konzentrierte Magnesiumchloridlösung, in der geringe Bromidmengen enthalten sind, so bringt man sie auf 4 n (eine höher konzentrierte Lösung gibt Chlor ab!). Man nimmt 15 cm^3 der so erhaltenen Chlorid-Bromidlösung, fügt 3 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure und 7 cm^3 Wasser hinzu und zum Schluß etwa 5 cm^3 30% H_2O_2 -Lösung. Das ganze Gemisch befindet sich im einfachsten Fall in einem weiten Reagenzrohr, das mit doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Zu- und Ableitungsrohr versehen ist. Man leitet durch das Einleitungsrohr dauernd einen starken CO_2 - oder Luftstrom durch und führt das abgeleitete Gas in eine gut arbeitende Absorptionsflasche oder besser Zehnkugelrohr ab, das eine ausreichende Menge KJ -Lösung enthält. Die Arbeitstemperatur soll annähernd 15° sein. Nach 2 Stunden Gasdurchleitung ist alles Brom quantitativ ausgetrieben. Irgendwelche Korrekturen sind bei dieser Arbeitsweise überflüssig.

Zusammenfassung

1. Die Reaktion zwischen H_2O_2 und HBr ist eine bimolekulare. Sie wird in Gegenwart von konzentrierteren Schwefelsäure- bzw. Salzsäurelösungen in Gang gebracht. In Gegenwart konzentrierter Chloride ist der Verlauf der Br-Befreiungsgeschwindigkeit katalytisch

$\left(K = \frac{x_1}{t_1}\right)$. Der Effekt mit einwertigen Chloriden ist gering. Die zwei- und dreiwertigen Chloride beschleunigen den Prozeß auf das Doppelte. Der Effekt der Salze ist zum größten Teil ein Kationeffekt.

2. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß das reagierende HBr in konzentriertem Elektrolytmilieu in einem Zwischenzustand existiert, in dem das Elektron noch eng an dem Bromatom haftet, wobei aber das H-Ion schon deutlich von Br-Ion angezogen wird.

3. Für alle Versuche zur HCl-Oxydation in konzentriertem Elektrolytmilieu gilt die Formel: $K = \frac{x_1}{t_1}$. Die Cl-Befreiungsgeschwindigkeit aus Salzsäure ist der H_2O_2 -Konzentration proportional.

4. Ersetzt man im Reaktionsmilieu die Salzsäure teilweise durch konzentrierte Schwefelsäure, so hat man für jede Salzsäurekonzentration eine genau definierte untere kritische H_2SO_4 -Konzentration, bei der die Cl-Befreiungsgeschwindigkeit einen Sprung in die Höhe erleidet. Nicht auf die Bruttomenge des HCl im Milieu, sondern auf den Grad der Wasserbeanspruchung durch die konzentrierten im Milieu vorhandenen Elektrolyte kommt es an.

5. Versuche beweisen, daß die HCl-Oxydationsgeschwindigkeit in konzentriertem Elektrolytmilieu in Gegenwart konstanter H_2O_2 -Konzentration weder durch die absolute Cl-Ionenmenge noch durch die Anzahl undissoziierter HCl-Moleküle im Milieu bestimmt sein kann.

6. Es wird die Annahme gemacht, daß in einer Lösung, in der der Grad der Wasserbeanspruchung eine bestimmte kritische Grenze erreicht hat, die H- und Cl-Ionen in engere Fühlung miteinander treten müssen, wodurch die untersuchte Reaktion in Gang versetzt wird. Eine verhältnismäßig nur geringe weitere Wasserbeanspruchung treibt die Reaktion stark in die Höhe.

7. Die HCl-Oxydationsgeschwindigkeit wurde in Gegenwart konzentrierter Chloridlösungen verschiedener Kationen untersucht. Die Cl-Ionen üben eine Beschleunigung aus, jedoch ist der Kationeffekt ausschlaggebend.

8. Es wird eine Methode angegeben, die es ermöglicht, mit Hilfe von H_2O_2 geringe Bromidmengen in konzentrierten Chloridlösungen rasch und ohne jede Korrektur genau zu bestimmen.

Jerusalem, Institut für anorganische Chemie der Hebräischen Universität. Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1932.

Photosynthese im tropischen Sonnenlicht. V.

Reduktion von Kohlensäure, Bicarbonaten und Carbonaten

Von N. R. DHAR und ATMA RAM¹⁾

In früheren Arbeiten²⁾ haben wir gezeigt, daß man Formaldehyd erhalten kann, wenn man Kohlendioxyd in Gegenwart verschiedener organischer oder anorganischer Photokatalysatoren in Wasser einleitet und dabei dem tropischen Sonnenlicht aussetzt. Als wirksamste Photokatalysatoren unter den organischen Stoffen haben sich Chlorophyll, Methylenblau, Malachitgrün und Methylorange erwiesen. In einigen Fällen haben wir auch Spuren von reduzierenden Zuckern erhalten. Unter den anorganischen Photokatalysatoren haben die folgenden Stoffe günstige Ergebnisse geliefert: Manganchlorid, Kobaltcarbonat, Ferroc carbonat, Nickelcarbonat und Kupfercarbonat.

Formaldehyd wurde auch erhalten aus „naszierendem“ Kohlendioxyd, welches entstand bei Einwirkung von Barium- oder Natriumcarbonat auf Chlorwasserstoffsäure in Abwesenheit von Photokatalysatoren im Sonnenlicht.

Wir haben die Ansicht ausgesprochen, daß Chlorophyll nicht nur die zur Photosynthese erforderliche strahlende Energie absorbiert, sondern auch als Reduktionsmittel die Reduktion von Kohlensäure (H_2CO_3) zu Formaldehyd (H_2CO) bewirkt.

Da wir nach unseren früheren Versuchen überzeugt waren, daß Formaldehyd sicher ein Zwischenprodukt bei der Umwandlung von Kohlendioxyd in Zuckerarten ist, haben wir versucht, die Menge des Formaldehyds zu vermehren. Wir haben Versuche zur Reduktion von Kohlensäure, Bicarbonaten und Carbonaten ausgeführt, indem wir wäßrige Lösungen dieser Stoffe dem tropischen Sonnenlicht aussetzten in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Magnesium, Zink, Ferroc carbonat, von Kohlehydraten befreiten Pflanzenblättern usw.

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ N. R. DHAR u. R. P. SANYAL, Journ. of physical Chem. **29** (1925), 926; G. GOPALA RAO u. N. R. DHAR, l. c. **35** (1931), 1418, 1423; N. R. DHAR, G. GOPALA RAO u. ATMA RAM, Trans. Faraday Soc. **27** (1931), 554.

Die besten Ergebnisse wurden erhalten mit metallischem Magnesium und Kaliumbicarbonatlösungen im tropischen Sonnenlicht:

50 cm³ KHCO₃-Lösung mit 8,07 g Bicarbonat und 2 g Magnesiumpulver wurden in offenen Gefäßen dem Sonnenlicht ausgesetzt.

Nach 4½ Stunden war das gesamte Magnesium mit dem Bicarbonat in Reaktion getreten. Man filtrierte das Gemenge, um das Magnesiumcarbonat abzutrennen und destillierte die klare Flüssigkeit, um das Formaldehyd im Destillat zu sammeln. Formaldehyd wurde jodometrisch bestimmt. Die Ausbeute bei diesem Versuch betrug 0,001149 g.

Ein ähnlicher Versuch im Dunkeln ergab 0,00032 g Formaldehyd.

Bei einem Versuch mit 10 g KHCO₃ in 100 cm³ und 1 g Magnesiumpulver + 2 g Zinkoxyd (ein guter Photokatalysator bei vielen photochemischen Reaktionen) ergaben sich nach 5½stündiger Belichtung 0,0030 g Formaldehyd. Im Dunkeln fand man 0,0015 g Formaldehyd.

Formaldehyd konnte auch erhalten werden durch Bestrahlung der Carbonatlösungen von Natrium, Kalium und Ammonium sowie von Kohlensäure mit Sonnenlicht in Gegenwart von Zink, Magnesium, Ferrocyanat usw. Merkliche Mengen von Formaldehyd wurden erhalten durch Belichtung von KHCO₃-Lösungen, welche MgSO₄ enthielten.

G. MEZZADROLI¹⁾ und Mitarbeiter erhielten gleichfalls Formaldehyd, als sie Bicarbonatlösungen mit ultraviolettem Licht bestrahlten.

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse festzustellen, daß FENTON²⁾ bei Reduktion von Kohlensäure mit amalgierten Magnesiumstäben im Dunkeln hauptsächlich Ameisensäure und Spuren von Formaldehyd erhielt. Unsere Versuche zeigen, daß die Kohlensäure vorwiegend zu Formaldehyd durch Magnesium reduziert wird, sowohl im Dunkeln wie auch im Licht; Ameisensäure konnte bei keinem unserer Versuche aufgefunden werden. Die Bedeutung unserer Versuche liegt darin, daß die Ausbeute an Formaldehyd beträchtlich größer ist, als sie bisher von irgendeinem anderen Forscher erzielt worden war. Bei der Photoreduktion von KHCO₃ wurde ein deutlicher Geruch nach Formaldehyd in den Gefäßen festgestellt. Reduzierende Zucker konnten bei der Photoreduktion mit Magnesium nicht nachgewiesen werden.

¹⁾ G. MEZZADROLI u. E. VARETON, Atti R. Accad. Lincei (VI) 8 (1928), 511.

²⁾ H. J. H. FENTON, Journ. chem. Soc. 91 (1907), 687.

Das Formaldehyd ließ sich leicht nachweisen durch die bekannten Verfahren von SCHRYVER, EMILIO PITTARELLI (Metolprobe) und durch die Reduktion ammoniakalischer Silbernitratlösung. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet werden ausgeführt.

Zusammenfassung

1. Kohlensäure, Carbonate und Bicarbonate konnten zu Formaldehyd reduziert werden unter Anwendung von Magnesium, Zink und Ferrocarbonat. Mit Magnesium und Zink ist die Ausbeute im Licht beträchtlich höher als im Dunkeln. Magnesiumpulver erwies sich als das beste Reduktionsmittel.

2. Photosensibilisatoren, wie Zinkoxyd, erhöhen die Ausbeute an Formaldehyd.

3. Im Gegensatz zu den Angaben von FENTON konnten wir bei diesen Versuchen Ameisensäure nicht erhalten.

4. Bei der Photoreduktion von Kaliumbicarbonat durch Magnesiumpulver konnte bei diesen Versuchen Ameisensäure nicht erhalten werden.

Allahabad (Indien), *University of Allahabad, Chemical Laboratory.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1932.

Die Benetzungswärmen von Kohle und Silikagel in Mischungen von Wasser und Essigsäureanhydrid

Von B. W. ILJIN, W. A. OSCHMANN, N. L. REBENKO und
N. K. ARCHANGELSKAJA

Mit einer Figur im Text

Unter den Gesichtspunkten der von B. W. ILJIN entwickelten allgemeinen Theorie der Adsorption, der Oberflächenspannung aktiver Lösungen und der Benetzung¹⁾ bestimmt der Wärmeeffekt bei der Benetzung von Pulvern durch Lösungen die Arbeit der Adsorptionskräfte bei der gegenseitigen Einwirkung zwischen den Molekülen des festen Pulvers und den Molekülen der benetzenden Lösung und bildet deswegen eine bestimmte (spezifische) Eigenschaft, welche diese oder jene chemische Komponente der Lösung charakterisiert und ihre Anwesenheit in der Lösung zu konstatieren gestattet.

Es war deswegen naheliegend, den Versuch zu machen, diese charakteristische Eigenschaft (Benetzungswärme), wie auch andere an Oberflächenerscheinungen gebundene Eigenschaften, für die physiko-chemische Analyse und für den Nachweis dieser oder jener chemischer Komponenten in Lösungen und Gemischen auf Grund der Veränderung der Eigenschaft — der Benetzungswärme — in dem entsprechenden Diagramm Zusammensetzung-Eigenschaft dienstbar zu machen.

Zu diesem Zwecke wurden von B. W. ILJIN Messungen der Benetzungswärmen an einem (hydrophoben) Kohlenpulver im System Wasser-Essigsäureanhydrid vorgenommen, welche ein Ansteigen der Benetzungswärmen beim Übergang vom Wasser zur Essigsäure und dann ihr Abfallen beim Übergang von Essigsäure zu Essigsäureanhydrid ergaben²⁾ (vgl. Kurve I in Fig. 1; die rechts in der Ordinatenrichtung stehenden Ziffern beziehen sich auf Kurve I und geben die

¹⁾ B. W. ILJIN, Journ. angew. Physik (russ.) **2** (1925), 251; Phys. Ztschr. **26** (1926), 497.

²⁾ Vorgetragen auf der Tagung deutscher Physiker in Prag im September 1929; vgl. B. W. ILJIN, Phys. Ztschr. **30** (1929), 880.

Benetzungswärmen des Kohlenpulvers in cal pro 1 g Pulver wieder).¹⁾

Nun ist es klar, daß wir eine Inversion der Benetzungswärmen zu erwarten haben werden²⁾, wenn wir, statt der hydrophoben Kohle, ein hydrophiles Pulver nehmen: an einem hydrophilen festen Körper wird das Wasser eine größere Benetzungswärme geben als Essigsäure.

An der Grenzfläche zwischen dem hydrophilen festen Körper und der Lösung wird deswegen in der Oberflächenschicht Wasser adsorbiert, während die Essigsäuremoleküle in der Lösung bleiben.

In der Tat haben wir feststellen können, daß die von uns bei 120° C bis zum konstanten Gewicht getrockneten Silikagel (Dr. FRÄNKEL und Dr. LANDAU, Berlin) für das System Wasser-Essigsäureanhydrid erhaltenen Benetzungswärmen den erwarteten Verlauf zeigten (vgl. Kurve II in Fig. 1). Auf dem Diagramm Zusammensetzung-Eigenschaft³⁾ erhielten wir eine scharfe Veränderung des Verlaufs der Kurve der Benetzungswärme in der Nähe des der reinen Essigsäure entsprechenden Punktes (50 Mol-% Essigsäureanhydrid im Wasser); diese Veränderung charakterisiert die letztgenannte chemische Verbindung. Kurve II in Fig. 1 setzt sich, wie leicht zu erkennen ist, vollkommen deutlich aus zwei einzelnen Ästen *A C* und *C B* zusammen.

Zur Bestimmung der Benetzungswärmen bedienten wir uns einer von uns schon früher ausgearbeiteten und benutzten Methode, nämlich eines Kalorimeters mit einer Flüssigkeit, das sich im DEWAR'schen Gefäß befindet.⁴⁾

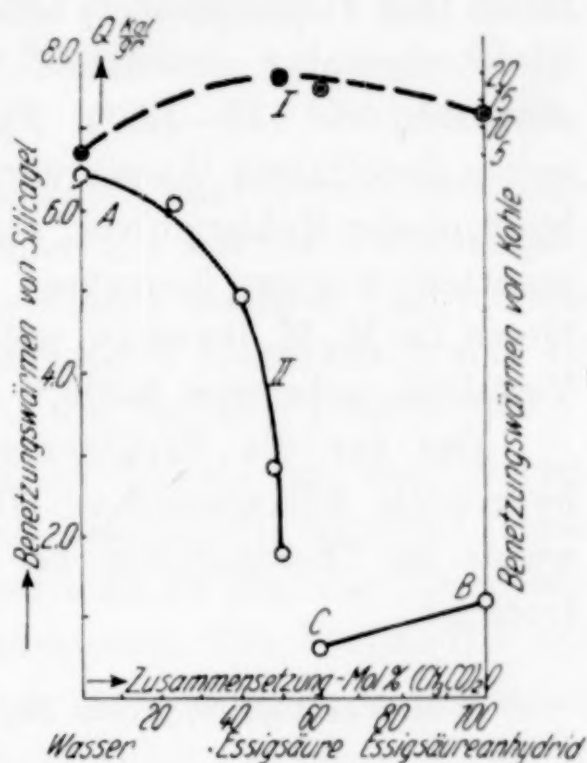


Fig. 1

¹⁾ Ein analoger Verlauf ist auch für die Adsorption an hydrophober Grenzfläche zu erwarten, wie auch für die Oberflächenspannung (speziell an der Grenzfläche zwischen Lösung und Luft, welche als hydrophob zu betrachten ist). Vgl. die entsprechenden Daten bei Frau SCHMIDT-WALTER, Koll.-Ztschr. 14 (1914), 251; bei H. FREUNDLICH, Kapillarchemie S. 244.

²⁾ Vgl. B. W. ILJIN, Journ. angew. Physik (russ.) 2 (1925), 251; Z. phys. Chem., Abt. A, 155 (1931), 403.

³⁾ Über die Gesamtheit der sich darauf beziehenden Vorstellungen vgl. N. KURNAKOW u. ŽEMČUŽNY, Z. phys. Chem. 83 (1913), 480.

⁴⁾ Vgl. B. W. ILJIN u. B. ROSANOW, Z. Physik 55 (1929), 285.

Für jede Konzentration wurde die Benetzungswärme Q in der Nähe von Zimmertemperatur mehrere Male bestimmt, dann der mittlere Wert von Q genommen und der wahrscheinliche Fehler des Resultats berechnet.

Der Eisessig und das Essigsäureanhydrid wurden vor dem Gebrauch und der Zubereitung der Lösungen einer mehrmaligen Destillation (mit Dephlegmator) unterworfen, wobei Fraktionen mit gleicher Siedetemperatur genommen wurden (Essigsäure 118—119°, Essigsäureanhydrid 137—138°). Für die Zubereitung der Lösungen wurde eigens destilliertes Wasser verwendet (Leitfähigkeit $\lambda = 3 \cdot 10^{-6}$). Das hydrophobe Kohlenpulver, an dem die Daten der Kurve I in Fig. 1 ermittelt wurden (ionenfreie Holzkohle Nr. 5a), erhielten wir von Herrn Dr. M. M. DUBININ, welcher es nach dem von ihm beschriebenen Verfahren zubereitet hatte.¹⁾

Das für die Ermittlung der Benetzungswärmen angewandte hydrophile Silikagelpulver (Dr. FRÄNKEL und Dr. LANDAU, Berlin), wurde im Thermostaten bei 120° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

¹⁾ M. M. DUBININ, Kohle Nr. 6; Journ. russ. chem. Ges. **60** (1928), 864.

Moskau, *Laboratorium für Physik und physikalische Chemie des Instituts für Baumaterialien der UdSSR und Wissenschaftl. Forschungsinstitut für Physik der I. Moskauer Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1932.

Hydrothermale Synthesen von Calciumsilikaten

VON SHOICHIRO NAGAI¹⁾

Einleitung

Über die Synthese von Calciumsilikaten sind bereits zahlreiche Untersuchungen erschienen, die sich aber alle auf die Untersuchung in Abwesenheit von Wasser (trockene Synthese) beziehen. Die Arbeiten über hydrothermale Synthesen von Silikaten²⁾ beschränken sich auf die Bildung von Alkali-Alumosilikaten, wie Zeolithe, Leucite usw.

Die hydrothermale Synthese einfacher Silikate, wie der Calciumsilikate, ist nur selten untersucht und beschrieben worden. THORVALDSON und seine Mitarbeiter³⁾ untersuchten die Bildung von wasserhaltigen Calciumsilikaten bei der Hydratation von Portlandzement.

Die vorliegende Untersuchung über die hydrothermale Synthese von Calciumsilikaten aus Siliciumdioxid und Calciumoxyd ist im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung (Berlin-Dahlem) unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. EITEL ausgeführt worden.

Die hydrothermale Bildung von Calciumsilikaten unmittelbar aus Siliciumdioxid und Kalk steht in enger Beziehung zur Herstellung und Härtung von Kalksandsteinen. Die Herstellung dieser Kalksandsteine erfolgt aus Kalk, Sand und Wasser durch Mischen, Kneten und Formen, sowie Härtung auf einem der folgenden Wege:

1. Aufbewahrung in feuchtem Zustande während 2—3 Monaten an freier Luft.
2. Erhitzung durch Frischdampf bei gewöhnlichem Druck.
3. Erhitzung durch Frischdampf in geschlossenem Gefäß unter Druck.

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ P. NIGGLI u. G. W. MOREY, Hydrothermale Silikatbildung, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 369; P. NIGGLI, Vorläufige hydrothermale Synthesen, Z. anorg. Chem. **84** (1914), 31; M. SCHLAEPFER u. P. NIGGLI, Neue Beiträge zur hydrothermalen Silikatbildung, Z. anorg. Chem. **87** (1916), 52.

³⁾ T. THORVALDSON u. G. R. SHELTON, Canad. Journ. Res. **1** (1929), 148; T. THORVALDSON u. V. A. VIGFUSSEN, Eng. Journ. Canad. **11** (1928), 174.

Schlackenziegel können nach demselben Verfahren aus Kalk und Hochofenschlacke hergestellt werden. Es gehört zu den Zielen der vorliegenden Untersuchung, die Natur des Bindemittels, nämlich der Calciumsilikathydrate zu untersuchen, die bei der Härtung der Kalksandziegel entstehen.

A. Hydrothermale Synthese unter Druck

I. Arbeitsweise und Analyse

Die hydrothermale Synthese unter Druck erfolgte durch Erhitzen der gemischten Proben in einem Autoklaven. Nach der Erhitzung wurden die Produkte vollständig in einem Exsikkator über Ätzkalk getrocknet und dann analysiert. Die vorliegende Mitteilung entspricht genau den ursprünglichen japanischen Berichten.¹⁾

a) Die hier benutzten Rohmaterialien sind: 1. Frisch geglühtes Calciumoxyd und 2. Quarzpulver. Der Quarz war Doerentruper und Walbecker Kristallquarzmehl der Dörentruper Sand- und Tonwerke, G. m. b. H. Dörentrup (Lippe). Er wurde mit Salzsäure und Natriumcarbonatlösung behandelt zur Auflösung von Verunreinigungen, die in den sauren und alkalischen Lösungen löslich waren. Das Sandpulver war so fein, daß es durch ein Sieb von 9000 Maschen/cm² hindurchging. Quarz und Kalk wurden in feingepulvertem Zustand in verschiedenen molaren Mengen gemischt. Es kamen zur Anwendung:

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1. 5CaO:SiO ₂ (5:1) | 5. CaO:SiO ₂ (1:1) |
| 2. 3CaO:SiO ₂ (3:1) | 6. CaO:2SiO ₂ (1:2) |
| 3. 2CaO:SiO ₂ (2:1) | 7. CaO:3SiO ₂ (1:3) |
| 4. 3CaO:2SiO ₂ (3:2) | 8. CaO:5SiO ₂ (1:5). |

Die beiden letzten Gemische 7. und 8. entsprechen ungefähr dem Kalksandstein, in denen 15—20% Kalk enthalten sind.

b) 3—5 g der Probe wurden in Nickeltiegeln abgewogen. Der Tiegel wurde in ein Kupfergefäß gestellt und im Autoklaven erhitzt. Die Temperaturen und die entsprechenden Wasserdampfdrucke waren

1.	Druck	3,5 kg/cm ² ,	Temperatur etwa	132—134° C
2.	„	5	„	„ 152—154 „
3.	„	10	„	„ 181—182 „
4.	„	15	„	„ 200—202 „
5.	„	20	„	„ 211—213 „

Die Dauer der Erhitzung betrug: 1 Tag, 2 Tage, 3 Tage, 6 Tage, und in seltenen Fällen 10 Tage.

¹⁾ S. NAGAI, Journ. Soc. chem. Ind. Jap. **34** (1931), 619, 867 oder 222 B, 317 B.

Nach der Erhitzung unter Wasserdampfdruck bei den verschiedenen angegebenen Verhältnissen ergab sich die Probe als kompakte oder harte Masse. Sie wurde lange Zeit in einem Exsikkator mit Ätzkalk bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

c) An den Produkten wurden die folgenden Bestimmungen ausgeführt:

1. Gewichtsverlust beim Erhitzen.
2. Gebundenes oder Hydratwasser.
3. Unlöslicher Rückstand an freiem Siliciumdioxyd durch Erhitzen mit 10%iger Natriumcarbonatlösung und 5%iger Salzsäure auf dem Wasserbad.
4. Gebundene Kieselsäure aus der gesamten bei Nr. 3 erhaltenen Lösung.
5. Gesamtkalk aus dem Filtrat von Nr. 4.
6. Freier Kalk oder ungebundenes Calciumoxyd durch Titration mit absolut-alkoholischer Ammoniumacetatlösung in einer Lösung von Glycerin und absolutem Alkohol.¹⁾
7. Gebundenes Calciumoxyd aus der Differenz von 5. und 6., und
8. das Molekularverhältnis zwischen gebundenem Calciumoxyd (7.) und gebundener Kieselsäure (4.), d. h. $x(\text{CaO}):y(\text{SiO}_2)$ in den Produkten.

Aus den Ergebnissen der Analyse und den Berechnungen wurden die eingetretenen Reaktionen abgeleitet.

II. Ergebnisse einiger vorläufiger Versuche

Für die vorläufigen Versuche wurden drei Gemische verwendet, nämlich $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2:1, 3:2$ und $1:1$. Sie wurden unter Wasserdampfdruck im Autoklaven bei 10 kg/cm^2 ($181-182^\circ$) oder 15 kg/cm^2 ($200-202^\circ$) 2 und 6 Tage erhitzt. Die Bildung der Calciumsilikathydrate $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ vollzog sich leicht, wie die folgenden Tabellen erkennen lassen. Der Prozentgehalt an gebundener Kieselsäure und gebundenem Calciumoxyd zur Gesamtmenge Kieselsäure und Kalk, die Summe gebundener Kieselsäure und Calciumoxyd oder das erzeugte Calciumsilikat wurden aus den Analysen ermittelt und daraus das Molekularverhältnis von gebundenem Kalk zu gebundener Kieselsäure $x\text{CaO}:y\text{SiO}_2$ berechnet.

¹⁾ EMLEY, Transact. Am. Cer. Soc. **17** (1915), 720; LERCH u. BOGUE, Ind. Eng. Chem. **18** (1926), 739; RATHKE, Tonind.-Ztg. **52**, 1928, 1318 usw.

Tabelle 1
1. und 2. Versuchsreihe

Nr. des Ver- suchs	Erhitzungs- bedingungen			CaO:SiO ₂ im Roh- gemisch	Geb. SiO ₂ zur Gesamt- SiO ₂ in der Probe %	Geb. CaO zu Gesamt- CaO in der Probe %	Geb. CaO + SiO ₂ in der Probe %	Mole- kular- ver- hältnis CaO: SiO ₂
	Druck kg/cm ³	Temp. ° C	Zeit in Tagen					
1	10	181–182	2	2:1	93,79	67,45	70,86	3,03:2,00
2	10	181–182	2	3:2	85,10	80,31	76,00	2,94:2,00
3	10	181–182	2	1:1	52,12	77,03	60,59	3,11:2,00
4	10	181–182	6	2:1	98,28	80,14	80,21	3,33:2,00
5	10	181–182	6	3:2	93,30	85,24	82,83	2,98:2,00
6	10	181–182	6	1:1	90,16	99,70	89,20	1,01:1,00

Es ergibt sich hieraus, daß aus allen Gemischen bei 10 kg/cm² (181–182°) durch Erhitzen im Wasserdampf 3CaO·2SiO₂-Hydrat entsteht. Durch längeres Erhitzen des Gemisches mit geringem Kalkgehalt geht das Produkt aber in CaO·SiO₂-Hydrat über, wie der Versuch Nr. 6 zeigt.

Bei den folgenden Versuchen wurde die Erhitzung bei 15 kg/cm² (200–202°) ausgeführt, wobei man die folgenden Ergebnisse erhielt:

Tabelle 2
3. und 4. Versuchsreihe

Nr. des Ver- suchs	Erhitzungs- bedingungen			Verhältnis CaO:SiO ₂ im Roh- gemisch	Geb. SiO ₂ zur Gesamt- SiO ₂ in der Probe %	Geb. CaO zu Gesamt- CaO in der Probe %	Summe d. geb. CaO + SiO ₂ in der Probe %	Molar- ver- hältnis CaO: SiO ₂
	Druck kg/cm ²	Temp. ° C	Zeit in Tagen					
7	15	200–202	2	2:1	95,85	73,48	75,07	3,01:2,00
8	15	200–202	2	3:2	92,12	87,53	83,35	2,95:2,00
9	15	200–202	2	1:1	88,56	98,87	85,15	1,02:1,00
10	15	200–202	6	2:1	97,25	76,75	79,39	3,10:2,00
11	15	200–202	6	3:2	94,71	88,57	85,25	1,31:1,00
12	15	200–202	6	1:1	87,41	100	90,63	1,09:1,00

Vergleicht man die Ergebnisse mit den früheren, so findet man, daß zuerst 3CaO·2SiO₂-Hydrat gebildet wird, welches dann bei längerer Erhitzungsdauer und bei höherer Temperatur übergeht in CaO·SiO₂-Hydrat. Diese Umwandlung erfolgt am leichtesten im Gemisch von geringem Kalkgehalt, also bei CaO:SiO₂ = 1:1, sodann im Gemisch CaO:SiO₂ = 3:2, tritt aber nicht auf im Gemisch mit höherem Kalkgehalt CaO:SiO₂ = 2:1, bei dem man höheren Druck und höhere Temperatur anwenden muß.

III. Versuche mit anderen Mischungsverhältnissen und anderen Bedingungen

Nach den mitgeteilten Ergebnissen schien es erforderlich, die hydrothermale Synthese von Calciumsilikathydrat weiter zu untersuchen und zwar 1. bei geringerem Druck und niedrigerer Temperatur; 2. bei höherem Druck und höherer Temperatur; 3. mit Gemischen von geringerem Kalkgehalt, nämlich $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:2, 1:3, 1:5$; 4. an Gemischen mit höherem Kalkgehalt, nämlich $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 5:1$ oder $3:1$ usw.

A. Erhitzungstemperatur und Wasserdampfdruck wurden erniedrigt auf 5 kg/cm^2 ($153\text{--}154^\circ \text{C}$). Durch diese Herabsetzung von Temperatur und Druck wurde die Vereinigung zwischen Kalk und Kieselsäure zu Calciumsilikathydrat sehr gering, und der Betrag des gebildeten Silikats fiel auf $34\text{--}60\%$, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 3
5. und 6. Versuchsreihe

Nr. des Ver- suchs	Erhitzungs- bedingungen			Verhältnis $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ im Roh- gemisch	Geb. SiO_2 zur Gesamt- SiO_2 in der Probe %	Geb. CaO zu Gesamt- CaO in der Probe %	Summe d. geb. $\text{CaO} +$ SiO_2 in der Probe %	Molar- ver- hältnis $\text{CaO}:$ SiO_2
	Druck kg/cm^2	Temp. $^\circ \text{C}$	Zeit in Tagen					
13	5	153–154	2	2:1	58,28	40,68	34,62	2,82:2,00
14	5	153–154	2	3:2	49,13	52,58	43,28	3,23:2,00
15	5	153–154	2	1:1	49,07	74,91	56,94	3,37:2,00
16	5	153–154	6	2:1	88,50	67,30	48,70	3,13:2,00
17	5	153–154	6	3:2	84,58	88,30	60,09	3,31:2,00
18	5	153–154	6	1:1	69,12	97,76	58,93	3,04:2,00

Aus diesen Versuchsreihen ergibt sich, daß bei 5 kg/cm^2 (153 bis 154°C) auch bei dem Gemisch mit geringem Kalkgehalt ($1:1$) das $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Hydrat gebildet wird.

B. Wenn die Kalkmenge im Gemisch weiter herabgesetzt wurde und im Vergleich mit dem Gemisch Nr. 5 $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ das Gemisch Nr. 6 $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:2$ mit einem Druck von 10 kg/cm^2 ($181\text{--}182^\circ \text{C}$) 1, 3 oder 6 Tage erhitzt wurde, so war das erhaltene Produkt fast genau $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Hydrat. Die Versuche sind in der folgenden Tabelle 4 (S. 182) zusammengestellt.

$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Hydrat wurde nur erhalten bei Versuch Nr. 19 mit einer Erhitzungsdauer von 1 Tag, was mit den Ergebnissen von Tabelle 1 übereinstimmt. Bei den übrigen Versuchen wurde fast reines $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Hydrat erhalten, mit Ausnahme von Versuch Nr. 20, bei dem zwei Hydrate gemischt waren.

Tabelle 4

7. Versuchsreihe

Nr. des Ver- suchs	Erhitzungs- bedingungen			Verhältnis CaO:SiO ₂ im Roh- gemisch	Geb. SiO ₂ zur Gesamt- SiO ₂ in der Probe %	Geb. CaO zu Gesamt- CaO in der Probe %	Summe d. geb. CaO + SiO ₂ in der Probe %	Molar- ver- hältnis CaO: SiO ₂
	Druck kg/cm ²	Temp. ° C	Zeit in Tagen					
19	10	181–182	1	1:1	45,69	72,94	54,07	3,17:2,00
20	10	181–182	3	1:1	75,01	94,78	79,92	1,31:1,00
21	10	181–182	6	1:1	90,44	99,40	90,70	1,03:1,00
22	10	181–182	1	1:2	49,18	98,72	61,37	1,08:1,00
23	10	181–182	3	1:2	53,38	100	64,73	1,03:1,00
24	10	181–182	6	1:2	54,00	100	65,53	1,01:1,00

C. Der Kalkgehalt wurde weiter herabgesetzt und es kamen zur Verwendung die beiden Gemische Nr. 7 mit $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:3$ und Nr. 8 mit $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:5$, die bei 10 kg/cm² (181–182° C) und 20 kg/cm² (211–212° C) erhitzt wurden. Die Ergebnisse folgen in Tabelle 5.

Tabelle 5

8. und 9. Versuchsreihe

Nr. des Ver- suchs	Erhitzungs- bedingungen			Verhältnis CaO:SiO ₂ im Roh- gemisch	Geb. SiO ₂ zur Gesamt- SiO ₂ in der Probe %	Geb. CaO zu Gesamt- CaO in der Probe %	Summe d. geb. CaO + SiO ₂ in der Probe %	Molar- ver- hältnis CaO: SiO ₂
	Druck kg/cm ²	Temp. ° C	Zeit in Tagen					
25	10	181–182	2	1:3	37,40	98,90	51,55	0,96:1,00
26	10	181–182	6	1:3	34,47	100	48,37	1,12:1,00
27	10	181–182	2	1:5	23,19	100	35,64	0,95:1,00
28	10	181–182	6	1:5	17,29	100	29,78	1,24:1,00
29	20	211–212	2	1:3	24,28	100	40,36	2,80:2,00
30	20	211–212	6	1:3	24,24	100	41,25	3,06:2,00
31	20	211–212	2	1:5	13,44	100	26,70	3,06:2,00
32	20	211–212	6	1:5	14,29	100	26,85	2,91:2,00

Es ist sehr bemerkenswert, daß $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Hydrat, das bei Behandlung der Gemische von geringem CaO-Gehalt bei geringem Druck in der siebenten Versuchsreihe (Tabelle 4) und bei den vier Versuchen Nr. 25–28 in Tabelle 5 erhalten wurde, bei den vier Versuchen Nr. 29 bis 32, wo sehr hoher Druck zur Anwendung kam, in $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Hydrat übergang.

Zusammenfassend läßt sich über die angeführten Versuche sagen: Aus den Tabellen 1, 2 und 3 folgt, daß $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Hydrat bei hohem Kalkgehalt (2:1 und 3:2) zuerst bei niedrigem Druck und

niedriger Temperatur gebildet wird, sich dann aber bei höherem Druck in $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Hydrat umwandelt. Im Gegensatz hierzu wurde nach den Tabellen 4 und 5 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Hydrat bei Gemischen mit geringem Kalkgehalt (1:2, 1:3 und 1:5) bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck zuerst gebildet und ging dann bei erhöhter Temperatur in $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Hydrat über. Dieses $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Hydrat ist aber vollkommen abweichend von dem früheren $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Hydrat in bezug auf das Hydratwasser. Im allgemeinen ist die Menge des Hydratwassers geringer, wenn die Erhitzung unter höherem Wasserdampfdruck erfolgt. Die Calciumsilikathydrate sollen weiter mikroskopisch und durch Röntgendiagramme untersucht werden.

B. Hydrothermale Synthese ohne Druck

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden bei einem Wasserdampfdruck von 1 Atm. ausgeführt, sie sind einer früheren japanischen Veröffentlichung¹⁾ entnommen.

Arbeitsweise und Analyse

Die hydrothermale Synthese von Calciumsilikaten im Wasserdampfstrom bei gewöhnlichem Druck erfolgte durch Erhitzung der Gemische von natürlichem Quarzpulver und frisch geglühtem Kalk in einem elektrischen Röhrenofen, durch den überhitzter Wasserdampf hindurchging.

Der Dampf wurde erzeugt durch Auftropfen von destilliertem Wasser mit konstanter Geschwindigkeit auf Bimssteinstückchen, die in einem ersten, senkrecht stehenden elektrischen Röhrenofen erhitzt wurden. Der Dampf wurde fortgeführt durch kohlensäurefreie Luft, deren Strömung durch einen Differentialgeschwindigkeitsmesser bestimmt wurde. Es wurden in der Stunde gleichmäßig 4—5 Liter Luft überführt, welche mit 50—70 g Wasser beladen wurden.

Der Wasserdampf ging dann durch einen zweiten, kleinen, horizontalen, elektrischen Ofen, wo er überhitzt wurde (um Kondensation zu vermeiden) und gelangte schließlich in den nächsten Reaktionsofen. Dieser war gleichfalls ein horizontaler elektrischer Ofen, in dem Platinschiffchen mit 3—5 g Rohgemisch standen, die in dem erwähnten überhitzten Dampfstrom geglüht wurden.

Die Rohgemische wurden hergestellt aus frisch geglühtem Calciumoxyd oder aus Calciumcarbonat und Pulver von natürlichem Quarz. Die Mengenverhältnisse waren folgende:

¹⁾ S. NAGAI, Journ. Soc. chem. Ind. Jap. 34 (1931), 995, 1085 oder 378 B, 418 B.

- a) $3\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (3:1) oder a') $3\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$ (3:1),
 b) $2\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (2:1) „ b') $2\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$ (2:1),
 c) $3\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (3:2) „ c') $3\text{CaCO}_3:2\text{SiO}_2$ (3:2),
 d) $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (1:1) „ d') $\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$ (1:1),
 e) $\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (1:2) „ e') $\text{CaCO}_3:2\text{SiO}_2$ (1:2) usw.

Die Erhitzungstemperaturen waren 600° , 700° , 800° , 900° , 1000° , 1100° und in seltenen Fällen 1200° . Temperaturen unterhalb 600° , waren, wie vorläufige Versuche zeigten, nicht ausreichend, um die Vereinigung von CaO und SiO_2 zu bewirken, auch in Gegenwart von Wasserdampf. Die Temperaturen oberhalb 1200° waren natürlich für eine vollständige Vereinigung hinreichend, hierbei ging aber das wichtigste Ziel der hydrothermalen Synthese verloren, indem kein Unterschied mehr vorhanden war zwischen der hydrothermalen Synthese und der gewöhnlichen trockenen Synthese (ohne Wasserdampf).

Nach der Erhitzung wurden die Produkte aus dem Ofen herausgenommen, gekühlt und im Exsikkator über Ätzkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei Produkten von den Gemischen aus CaO und SiO_2 Nr. a) bis e) wurden Gewichtsänderungen nicht festgestellt, so daß also die entstandenen Silikate kein Kristallwasser enthielten. Es traten also nicht die Calciumsilikathydrate auf, die bei der hydrothermalen Synthese unter Druck erhalten worden waren, und es wurde auch nicht Calciumoxyd in Calciumhydroxyd umgewandelt.

Die Analyse der Produkte erfolgte nach den früher beschriebenen Verfahren.

1. Versuchsreihe

In der ersten Versuchsreihe wurde das Gemisch (d) $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ im Wasserdampfstrom bei verschiedenen Temperaturen zwischen 600 und 1100° je 1 Stunde behandelt, die Produkte wurden in der angegebenen Weise analysiert. Die Ergebnisse findet man in der folgenden Tabelle.

Tabelle 6

Hydrothermale Synthese von Calciumsilikaten unter gewöhnlichem Druck aus Gemisch (d) $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (1:1)

Nr. des Ver- suchs	Erhitzungs- bedingungen		Geb. CaO in der Probe %	Geb. SiO_2 in der Probe %	Summe des geb. $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ %	Molar- verhältnis
	Temp. $^\circ\text{C}$	Zeit (Std.)				
89	600	1	6,40	4,35	10,75	1,58:1,00
90	700	1	14,03	9,92	23,95	1,52:1,00
91	800	1	24,18	17,51	41,69	1,48:1,00
92	900	1	31,09	17,31	48,38	1,92:1,00
93	1000	1	38,14	19,48	57,62	2,01:1,00
94	1100	1	45,45	24,51	69,96	1,99:1,00

Man erkennt, daß das Calciumsilikat $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ bei 600° , 700° und 800° zuerst gebildet wird; aber es verwandelt sich in $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bei 900° und höheren Temperaturen. Calciummetasilikat $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ wurde nicht gebildet, auch nicht aus einer ursprünglichen Mischung $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$. Dieses Ergebnis stimmt völlig überein mit den Verhältnissen bei der trockenen Synthese, die von S. NAGAI und K. AKIYAMA¹⁾ erhalten worden waren, aber die Reaktionstemperaturen waren bei der hydrothermalen Synthese wesentlich niedriger.

Tabelle 7

Trockene thermische Synthese von Calciumsilikaten mit Gemischen (d'):
 $\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$ (1:1)

Nr. des Versuchs	Erhitzungsbedingungen		Geb. CaO in der Probe %	Geb. SiO_2 in der Probe %	Summe des geb. $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ %	Molarverhältnis	Dichte
	Temp. $^\circ\text{C}$	Zeit (Std.)					
101*	900	1	11,83	8,93	20,79	1,41:1,00	2,50
102*	1000	1	16,83	12,04	28,87	1,50:1,00	2,71
103*	1100	1	19,08	12,84	31,92	1,59:1,00	2,75
104*	1200	1	28,55	16,83	45,38	1,82:1,00	2,78
105*	1300	1	38,58	22,11	60,69	1,87:1,00	2,86
106*	1400	1	43,50	27,16	70,66	1,94:1,00	2,90
107*	1450	1	48,28	43,54	91,82	1,19:1,00	2,82
108*	1500	1	48,28	48,05	96,33	1,07:1,00	2,82
109*	1550	1	48,28	46,60	94,88	1,11:1,00	2,83

Hieraus ergibt sich, daß das Calciumsilikat $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ sich bei 900° bis 1100° zuerst bildet, sich dann aber bei 1200° bis 1500° in $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ umwandelt. Diese Temperaturen liegen etwa 300° höher als die von Tabelle 6. Vergleicht man diese beiden Tabellen, so findet man, daß einander entsprechende Versuche, deren Temperaturen bei der hydrothermalen Synthese um 300° niedriger liegen als bei der trockenen Synthese, nahezu dieselben Werte für gebundenes CaO, SiO_2 und deren Summe sowie für die Molarverhältnisse liefern. Die hydrothermale Synthese erfolgt leichter als die trockene Synthese; dies bedeutet, daß der Wasserdampf die Reaktionstemperatur um etwa 300° herabsetzt.

Nach der Tabelle 7 wird $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ wiederum in $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ verwandelt durch Erhitzen auf 1450° , 1500° oder 1550° . Die letzteren Temperaturen liegen nahe beim Schmelzpunkt von $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (1540°). CaO wurde beim Erhitzen auf 1450° vollständig gebunden, aber SiO_2 ging nicht vollständig in Silikat über, wenn man 1 Stunde auf 1500 oder

¹⁾ S. NAGAI u. K. AKIYAMA, Journ. Soc. chem. Ind. Jap. **34** (1931), 1227 oder 472 B.

1550° erhitze. Demnach ist 1 stündiges Erhitzen für die vollständige Vereinigung nicht ausreichend, und man muß mit längeren Erhitzungsdauern arbeiten.

Nach diesen Ergebnissen ist zu erwarten, daß die erwähnte Umwandlung von $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ auch auftreten wird, wenn man im Wasserdampfstrom oberhalb 1100° erhitze, auch wenn man längere Zeit bei 1100° oder etwas darunter erhitze. Diese Annahme wurde durch weitere Untersuchungen, deren Ergebnisse später mitgeteilt werden, bestätigt.

2. Versuchsreihe

Das Gemisch (c) $3\text{CaO}:2\text{SiO}_2 = 3:2$ wurde in derselben Weise und mit ganz ähnlichen Ergebnissen untersucht (Tabelle 8).

Tabelle 8

Hydrothermale Synthese von Calciumsilikaten unter gewöhnlichem Druck mit dem Gemisch (c): $3\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (3:2)

Nr. des Ver- suchs	Erhitzungs- bedingungen		Geb. CaO in der Probe %	Geb. SiO ₂ in der Probe %	Summe des geb. CaO + SiO ₂ %	Molar- verhältnis
	Temp. ° C	Zeit (Std.)				
96	600	1	4,76	3,28	8,04	1,55:1,00
97	700	1	9,90	6,90	16,80	1,54:1,00
98	800	1	16,76	11,34	28,10	1,59:1,00
99	900	1	25,92	14,43	40,35	1,92:1,00
100	1000	1	33,94	18,00	54,94	2,02:1,00
101	1100	1	40,56	21,81	62,37	1,99:1,00

Die Änderung des Molekularverhältnisses war nahezu dieselbe wie in Tabelle 6, d. h. sie erfolgte zwischen 800 und 900°. Das Silikat $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ wurde zuerst bei 600°, 700° und 800° erzeugt und verwandelte sich dann bei 900° und höheren Temperaturen in $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Eine Erhitzungsdauer von 1 Stunde war nicht ausreichend, um vollständige Verbindung der Komponenten herbeizuführen selbst im Wasserdampfstrom bei 1100°, und es mußte längere Zeit oder bei höherer Temperatur erhitze werden.

3. Versuchsreihe

Bei dem Gemisch (b) $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2:1$ wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

Tabelle 9

Hydrothermale Synthese von Calciumsilikaten unter gewöhnlichem Druck mit dem Gemisch (b): 2CaO:SiO₂ (2:1)

Nr. des Versuchs	Erhitzungsbedingungen		Geb. CaO in der Probe %	Geb. SiO ₂ in der Probe %	Summe des geb. CaO + SiO ₂ %	Molarverhältnis
	Temp. °C	Zeit (Std.)				
102	600	1	6,14	4,34	10,48	1,52:1,00
103	700	1	12,66	8,91	21,57	1,52:1,00
104	800	1	20,56	12,81	33,39	1,72:1,00
105	900	1	30,75	16,65	47,40	1,98:1,00
106	1000	1	41,55	22,24	63,79	2,00:1,00
107	1100	1	50,28	27,13	77,41	1,98:1,00

Zum Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der gewöhnlichen trockenen Synthese bei einem Rohgemisch (b') CaCO₃:SiO₂ = 2:1 wird die folgende Tabelle 10 mitgeteilt, die aus der Untersuchung von S. NAGAI und K. AKIYAMA¹⁾ entnommen ist.

Tabelle 10

Trockene thermische Synthese von Calciumsilikaten mit dem Gemisch (b'): 2CaCO₃:SiO₂ (2:1)

Nr. des Versuchs	Erhitzungsbedingungen		Geb. CaO in der Probe %	Geb. SiO ₂ in der Probe %	Summe des geb. CaO + SiO ₂ %	Molarverhältnis	Dichte
	Temp. °C	Zeit (Std.)					
201*	900	1	8,47	6,36	14,83	1,43:1,00	2,72
202*	1000	1	12,15	8,11	20,26	1,61:1,00	2,78
203*	1100	1	16,05	9,60	25,65	1,79:1,00	2,82
204*	1200	1	28,52	15,20	43,72	2,02:1,00	2,96
205*	1300	1	34,21	18,54	52,75	1,98:1,00	2,90
206*	1400	1	42,39	22,95	65,34	1,98:1,00	2,86
207*	1450	1	64,42	34,80	99,22	1,98:1,00	3,06
208*	1500	1	64,73	30,53	95,26	2,26:1,00	2,88
209*	1550	1	62,74	28,01	90,75	2,40:1,00	2,93

Diese Resultate sind denen der Tabelle 9 sehr ähnlich. Nur in der Temperatur tritt ein Unterschied auf, und zwar liegen die entsprechenden Temperaturen bei der hydrothermalen Synthese um 250 bis 300° niedriger als bei der trockenen thermischen Synthese. Die Mengen des gebundenen CaO, SiO₂ und des entstandenen Calciumsilikats stimmen bei der hydrothermalen und der trockenen thermischen Synthese gut überein.

Die Gesamtmenge des gebundenen CaO und SiO₂ oder die des entstandenen Calciumsilikats steigt allmählich bis zum Versuch 206

¹⁾ S. NAGAI u. K. AKIYAMA, Journ. Soc. chem. Ind. Jap. **35** (1932), 10 oder 8 B.

bei 1400° an, sie wird aber bei 1450° plötzlich größer. Dieses Produkt und die anderen bei höherer Temperatur entstandenen, d. h. die Produkte von Nr. 206—209 zerfielen plötzlich beim Abkühlen in ein feines Pulver, was der Umwandlung von α -2CaO·SiO₂ oder β -2CaO·SiO₂ in γ -2CaO·SiO₂ entspricht. Die Molekularverhältnisse $x\text{CaO} : y\text{SiO}_2$ der auf 1500° und 1550° erhitzten Produkte haben etwas größere Werte (2,26—2,40) als dem 2CaO·SiO₂ entspricht. Hieraus geht hervor, daß etwas 3CaO·SiO₂ gebildet war, das sich dem 2CaO·SiO₂ beimischt.

Aus den in den Tabellen 6, 8 und 9 angeführten Ergebnissen der hydrothermalen Synthese in Wasserdampf von Atmosphärendruck und dem Vergleich mit den Resultaten der trockenen Synthese (Tabelle 7 und 9), sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Die hydrothermale Synthese unter Atmosphärendruck erfolgt etwa 300° tiefer als die entsprechenden Reaktionen zwischen CaO und SiO₂ bei der thermischen Synthese ohne Wasserdampf.

2. Bei der hydrothermalen Synthese mit den Gemischen CaO:SiO₂ = 1:1, 3:2 und 2:1 wurden ungefähr dieselben Resultate erzielt. Bei 600—700° bildet sich zuerst 3CaO·2SiO₂, das dann bei 900—1100° in 2CaO·SiO₂ übergeht.

3. Bei der trockenen Synthese der Calciumsilikate mit den Gemischen CaCO₃:SiO₂ (1:1) oder (2:1) (Tabelle 7 und 10) wurden fast dieselben Ergebnisse erhalten wie bei der hydrothermalen Synthese unter gewöhnlichem Druck (Tabelle 6, 8, 9). Die Temperaturen bei der hydrothermalen Reaktion liegen aber etwa 300° tiefer als bei der Reaktion ohne Wasserdampf.

4. Die Umwandlung von 3CaO·2SiO₂ in 2CaO·SiO₂ findet bei der hydrothermalen Synthese zwischen 800—900° statt, und zwar etwas früher bei dem kalkreichen Gemisch (2:1) als bei dem kalkärmeren Gemischen (1:1 und 3:2).

5. Die unter 4. erwähnte Umwandlung findet bei der trockenen Synthese bei etwa 1100° statt, also um 300° höher als bei der Synthese in Wasserdampf von 1 Atm.

4. Versuchsreihe

Das Gemisch von hohem Kalkgehalt (a) CaO:SiO (3:1) wurde hydrothermal ohne Überdruck behandelt nach dem bereits beschriebenen Verfahren:

Tabelle 11

Hydrothermale Synthese von Calciumsilikaten unter gewöhnlichem Druck mit dem Gemisch (a): $3\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (3:1)

Nr. des Versuchs	Erhitzungsbedingungen		Geb. CaO in der Probe %	Geb. SiO_2 in der Probe %	Summe des geb. $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ %	Molarverhältnis
	Temp. °C	Zeit (Std.)				
148	600	1	6,01	4,01	10,02	1,61:1,00
149	700	1	15,72	9,89	25,61	1,70:1,00
150	800	1	22,35	13,34	35,69	1,80:1,00
151	900	1	32,22	17,47	47,69	1,98:1,00
152	1000	1	38,98	21,01	59,99	1,99:1,00
153	1100	1	45,82	24,44	70,26	2,01:1,00

Man sieht hieraus, daß das Molekularverhältnis bereits beim Erhitzen auf 600° größer wird als $1,5(3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2)$ infolge des hohen Kalkgehaltes des Rohgemisches (a). Bei 700° bis 800° wurde das Molekularverhältnis größer als in der 1. bis 3. Versuchsreihe mit kleineren Kalkgehalten, und es wuchs allmählich auf den Wert 2,00 des $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; demnach bildete sich bereits bei 800° $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ in großen Mengen, und die entstehenden Produkte sind Gemische von $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ und $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Zum Vergleich werden die Ergebnisse der trockenen, thermischen Synthese bei einem Gemisch (a') $3\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$ mitgeteilt.

Tabelle 12

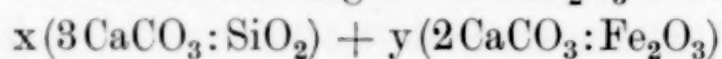
Trockene thermische Synthese von Calciumsilikaten mit dem Gemisch (a'): $3\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$ (3:1)

Nr. des Versuchs	Erhitzungsbedingungen		Geb. CaO in der Probe %	Geb. SiO_2 in der Probe %	Summe des geb. $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ %	Molarverhältnis	Dichte
	Temp. °C	Zeit (Std.)					
301*	900	1	10,20	9,53	19,73	1,15:1,00	2,99
302*	1000	1	10,69	9,68	20,37	1,18:1,00	2,98
303*	1100	1	16,74	14,21	30,95	1,26:1,00	3,08
304*	1200	1	37,76	21,50	59,26	1,88:1,00	3,14
305*	1300	1	45,42	24,98	70,40	1,95:1,00	3,16
306*	1400	1	49,01	26,19	75,20	2,00:1,00	3,09
307*	1500	1	49,07	26,22	75,29	2,00:1,00	3,06
308*	1600	1	52,96	26,22	79,18	2,16:1,00	3,13
309*	Sauerstoffgasgebläse		51,32	25,81	77,13	2,13:1,00	3,05

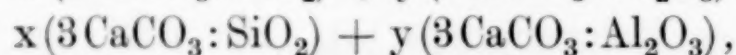
Bei diesen Versuchen waren die Molekularverhältnisse etwas klein bei 900° und 1100° , sie wurden plötzlich größer bei 1200° und höheren Temperaturen und überstiegen dann die entsprechenden Werte bei den Gemischen (b') $2\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$ und (d') $\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$. Diese Tatsache und die um 300° höher liegende Temperatur unterscheiden diese Versuche von denen der hydrothermalen Synthese. Die Produkte von

Versuch 306—309 (Tabelle 12), die bei 1400° und darüber erhalten waren, zerfielen plötzlich beim Abkühlen zu Pulver infolge der Umwandlung von β -2CaO·SiO₂ in γ -2CaO·SiO₂.

Das Molekularverhältnis des gebundenen CaO zu gebundenem SiO₂ bei den Produkten der trockenen thermischen Synthese bei 1400° bis 1500° (306—307) entsprechen genau 2CaO·SiO₂, während die Produkte von 1600° und die mit dem Sauerstoffgebläse erhaltenen (308 und 309) etwas größere Werte aufweisen. Das 1stündige Erhitzen ist demnach nicht ausreichend, um 3CaO·SiO₂ zu erhalten, und es mag für diesen Zweck eine längere oder wiederholte Erhitzung erforderlich sein, wie HANSEN¹⁾ angibt. In demselben Sinne wirkt auch Erhitzung von Gemischen mit kleinen Mengen von Fe₂O₃ oder Al₂O₃ wie



oder



die bereits von S. NAGAI und K. AKIYAMA²⁾ untersucht worden sind. Einige wichtige Ergebnisse finden sich in den folgenden Tabellen 13 bis 15

Tabelle 13

Trockene thermische Synthese von Calciumsilikaten aus Gemischen $x(3\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2) + y(2\text{CaCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Erhitzungstemperatur: 1450°

Nr. des Versuchs	Erhitz.-Zeit in Std.	Mischungsverhältnis der Rohstoffe					Freies CaO in Probe %	Molarverhältnis CaO:SiO ₂
		Komponenten			3CaO·SiO ₂	2CaO·Fe ₂ O ₃		
		CaO %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	%	%		
310*	4	67,0	21,1	11,7	80	20	4,01	2,79:1
311*	4	70,4	23,7	5,9	90	10	8,34	2,63:1
312*	4	72,1	25,0	2,9	95	5	8,04	2,66:1
313*	1	72,1	25,0	2,9	95	5	11,92	2,48:1
314*	2	72,1	25,0	2,9	95	5	6,70	2,71:1
315*	4	72,1	25,0	2,9	95	5	6,68	2,71:1
316*	8	72,1	25,0	2,9	95	5	6,70	2,71:1

Tabelle 14

Trockene thermische Synthese von Calciumsilikaten aus Gemischen von $x(3\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2) + y(3\text{CaCO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3)$. Erhitzungstemperatur 1450°. Erhitzungsdauer 4 Stunden

Nr. des Versuchs	Mischungsverhältnis der Rohstoffe					Freies CaO in Probe %	Molarverhältnis CaO:SiO ₂
	Komponenten			3CaO·SiO ₂	3CaO·Al ₂ O ₃		
	CaO %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	%	%		
317*	70,3	18,4	11,3	70	30	5,71	2,67:1
318*	71,4	21,1	7,6	80	20	7,25	2,63:1
319*	72,5	23,7	3,8	90	10	8,68	2,60:1
320*	73,1	25,0	1,9	95	5	16,52	2,30:1

¹⁾ W. C. HANSEN, Journ. Am. chem. Soc. **50** (1928), 3081.

²⁾ S. NAGAI u. K. AKIYAMA, Journ. Soc. chem. Ind. Jap. **35** (1932), 161, 370.

Tabelle 15

Trockene thermische Synthese von Calciumsilikaten aus quaternären
(CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃)-Gemischen

Erhitzungstemperatur: 1450°. Erhitzungsdauer: 4 Stunden

Nr. des Ver- suchs	Mischungsverhältnis der Rohstoffe								Freies CaO d. Probe %	Mole- kular- verh. CaO:SiO ₂
	Komponenten				3 CaO·	2 CaO·	3 CaO·	2 CaO·		
	CaO %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %		
321*	70,3	21,1	5,7	2,9	80	—	15	5	5,94	2,70:1
322*	68,9	22,5	5,7	2,9	63,2	16,8	15	5	0	2,70:1
323*	70,3	21,1	5,7	2,9	80	—	15	5	6,62	2,67:1
324*	70,3	21,1	5,7	2,9	80	—	15	5	4,68	2,76:1
325*	69,8	19,7	7,5	2,9	75	—	20	5	3,64	2,80:1
326*	69,6	19,6	6,8	4,1	75	—	18	7	3,15	2,83:1

NB.: Nr. 323 mit 1% MgO und Nr. 324 mit 1% Cr₂O₃.

Hieraus ergibt sich, daß 3CaO·SiO₂ leicht entsteht in Gegenwart kleiner Mengen von Fe₂O₃ (in 2CaO·Fe₂O₃) oder Al₂O₃ in (3CaO·Al₂O₃); Calciumferrit und Calciumaluminat werden leicht erzeugt durch Erhitzen auf 1450°¹⁾; sie wirken als Flußmittel bei der Bildung von 3CaO·SiO₂. Das Molekularverhältnis des gebundenen CaO zum gebundenen SiO₂ beträgt etwa 2,6 bis 2,7 in Gegenwart von einem der Flußmittel Fe₂O₃ oder Al₂O₃ und es steigt auf 2,8, wenn beide Oxyde vorhanden sind. Es wird von Wichtigkeit sein, auch bei der hydrothermalen Synthese mit dem Gemisch (a) 3CaO:SiO₂ und denselben Gemischen unter Zusatz von Fe₂O₃ oder Al₂O₃ festzustellen, ob auch dann 3CaO·SiO₂ in Wasserdampf von Atmosphärendruck oberhalb 1100° entstehen kann oder nicht.

5. Versuchsreihe

Zur Untersuchung kam ein Gemisch mit geringem Kalkgehalt (e) CaO:2SiO₂ (1:2). (Vgl. Tabelle 16 S. 192.)

Bei 600° und 700° wurde nur eine kleine Menge CaO·SiO₂ erzeugt, diese ging allmählich in 3CaO·2SiO₂ und dann in 2CaO·SiO₂ oder in ein Gemisch der beiden Calciumsilikate über. Es bleiben große Mengen freier Kieselsäure zurück, so daß es sehr schwierig ist, bei diesem Ausgangsgemisch CaO·SiO₂ zu erhalten.

¹⁾ S. NAGAI u. K. ASAOKA, Studies on Calciumferrites and Iron Cements, Journ. Soc. chem. Ind. Jap. **30** (1930), 408, 513, 595, 914; S. NAGAI u. R. NAITO, Studies on Fundamental Synthesis of Calciumaluminates and their Hydratation, Journ. Soc. chem. Ind. Jap. **32** (1929), 731, 965, 991; **33** (1930), 37, 415, 519, 920; **34** (1931), 456.

Tabelle 16

Hydrothermale Synthese von Calciumsilikaten unter gewöhnlichem Druck mit dem Gemisch $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (1:2)

Nr. des Versuchs	Erhitzungsbedingungen		Geb. CaO in der Probe %	Geb. SiO_2 in der Probe %	Summe des geb. $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ %	Molarverhältnis
	Temp. °C	Zeit (Std.)				
124	600	1	5,83	6,45	12,28	0,97:1,00
125	700	1	10,46	10,29	20,75	1,08:1,00
126	800	1	13,59	11,90	25,49	1,22:1,00
127	900	1	16,35	13,88	30,23	1,26:1,00
128	1000	1	24,58	16,47	41,05	1,60:1,00
129	1100	1	31,76	20,98	52,86	1,63:1,00

Versuche mit längerer Erhitzungsdauer

Die hydrothermale Synthese von Calciumsilikaten wurde bisher mit den Gemischen verschiedener Zusammensetzung durch 1 stündiges Erhitzen auf Temperaturen von 600° bis 1100° durchgeführt. Hierbei war das $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ das Hauptprodukt zwischen 600 und 800°, während bei 900° und darüber $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ entstand. Es sollte nun weiter untersucht werden, wie sich die Verhältnisse bei längerer Erhitzungsdauer gestalten würden. Zu diesem Zweck wurden die Gemische (a) $3\text{CaO}:\text{SiO}_2$, (b) $2\text{CaO}:\text{SiO}_2$ und (d) $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ durch 3- bis 5 stündiges Erhitzen auf 700°, 800°, 900° und 1000° untersucht.

6. Versuchsreihe

Die Ergebnisse mit dem Gemisch (a) $3\text{CaO}:\text{SiO}_2$ sind in Tabelle 17 enthalten.

Tabelle 17

Hydrothermale Synthese von Calciumsilikaten bei gewöhnlichem Druck und langer Erhitzungsdauer mit dem Gemisch (a) $3\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (3:1)

Nr. des Versuchs	Erhitzungsbedingungen		Geb. CaO in der Probe %	Geb. SiO_2 in der Probe %	Summe des geb. $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ %	Molarverhältnis
	Temp. °C	Zeit (Std.)				
149	700	1	15,72	9,89	25,61	1,70:1,00
155	700	3	26,73	16,22	42,95	1,76:1,00
156	700	5	29,97	18,19	48,16	1,77:1,00
150	800	1	22,35	13,34	35,69	1,80:1,00
157	800	3	32,76	19,24	52,00	1,82:1,00
158	800	5	38,74	22,52	61,26	1,84:1,00
151	900	1	32,22	17,47	47,69	1,98:1,00
159	900	3	36,94	20,10	56,04	1,97:1,00
160	900	5	41,03	22,15	63,18	1,99:1,00
152	1000	1	38,98	21,01	59,99	1,99:1,00
161	1000	3	43,27	23,53	66,80	1,97:1,00
162	1000	5	45,76	24,78	70,54	1,98:1,00

Man sieht, daß die Molekularverhältnisse ansteigen und daß die Mengen von $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bei längerem Erhitzen selbst bei 700° bis 800° zunehmen. Für die Bildung von $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ist aber 1stündiges Erhitzen auf 900° wirksamer als 5stündiges Erhitzen auf 800° , während die Mengen der erzeugten Calciumsilikate dagegen im letzten Fall größer sind als im ersten (vgl. Tabelle 11).

7. Versuchsreihe

Die Erhitzungsversuche mit dem Gemisch (b) $2\text{CaO}:\text{SiO}_2$ bei 1—5stündiger Versuchsdauer sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18

Hydrothermale Synthese von Calciumsilikaten unter gewöhnlichem Druck bei langer Erhitzungsdauer mit dem Gemisch (b) $2\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (2:1)

Nr. des Ver- suchs	Erhitzungs- bedingungen		Geb. CaO in der Probe %	Geb. SiO_2 in der Probe %	Summe des geb. $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ %	Molar- verhältnis
	Temp. $^\circ\text{C}$	Zeit (Std.)				
103	700	1	12,66	8,91	21,57	1,52:1,00
116	700	3	25,21	15,54	40,75	1,74:1,00
117	700	5	28,38	17,89	46,27	1,70:1,00
104	800	1	20,56	12,81	33,39	1,72:1,00
118	800	3	31,63	19,47	51,10	1,74:1,00
119	800	5	36,64	21,61	58,25	1,82:1,00
105	900	1	30,75	16,65	47,40	1,98:1,00
120	900	3	42,41	22,64	65,05	2,01:1,00
121	900	5	46,11	24,16	70,27	2,04:1,00
106	1000	1	41,55	22,24	63,79	2,00:1,00
122	1000	3	49,53	27,00	76,93	2,02:1,00
123	1000	5	53,19	28,52	81,71	2,03:1,00

Die Ergebnisse sind beinahe dieselben wie die von Tabelle 17 mit dem Gemisch (a) $3\text{CaO}:\text{SiO}_2$.

8. Versuchsreihe

Es wurde ein Gemisch von geringem Kalkgehalt (d) $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (1:1) untersucht. Die in Tabelle 19 zusammengestellten Ergebnisse sind etwas verschieden von denen der Tabellen 17 und 18. (Vgl. Tabelle 19 S. 194.)

Die Molekularverhältnisse von Nr. 92 und 94 (1,92 und 2,01), die sehr nahezu dem $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ entsprechen, wurden bei längerem Erhitzen der Gemische auf 900° und 1000° allmählich kleiner. Diese Tatsache zeigt, daß das beim kurzen Erhitzen entstehende $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ durch längeres Erhitzen wieder in $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ oder in $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ übergeht. Demnach ist in dem Gemisch mit niederem Kalkgehalt

Tabelle 19

Hydrothermale Synthese von Calciumsilikaten unter gewöhnlichem Druck bei langer Erhitzungsdauer mit Gemisch (d) $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (1:1)

Nr. des Versuchs	Erhitzungsbedingungen		Geb. CaO in der Probe %	Geb. SiO_2 in der Probe %	Summe des geb. $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ %	Molarverhältnis
	Temp. °C	Zeit (Std.)				
90	700	1	14,03	9,92	23,95	1,52:1,00
108	700	3	23,12	15,84	38,96	1,56:1,00
109	700	5	25,03	17,70	42,73	1,52:1,00
91	800	1	24,18	17,51	41,69	1,48:1,00
110	800	3	23,90	16,71	40,61	1,53:1,00
111	800	5	23,70	16,43	40,13	1,55:1,00
92	900	1	31,09	17,31	48,38	1,92:1,00
112	900	3	37,99	22,57	60,56	1,80:1,00
113	900	5	43,16	28,44	71,60	1,63:1,00
93	1000	1	38,14	19,48	57,62	2,01:1,00
114	1000	3	46,59	29,99	76,58	1,66:1,00
115	1000	5	46,23	30,21	76,44	1,64:1,00

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ als instabiles Produkt durch kurzes Erhitzen auf 900° bis 1000° entstanden, und es geht durch längeres Erhitzen in ein anderes Silikat über. Diese Umwandlung kann aber nur in der Mischung (d) $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ mit niedrigem Kalkgehalt festgestellt werden, ist aber nicht erkennbar bei den Gemischen (a) $3\text{CaO}:\text{SiO}_2$ und (b) $2\text{CaO}:\text{SiO}_2$ mit hohem Kalkgehalt.

Ergebnisse der 4. bis 8. Versuchsreihe (unter Atmosphärendruck)

1. Bei dem Gemisch (a) $3\text{CaO}:\text{SiO}_2$ mit hohem Kalkgehalt wurden fast dieselben Resultate erzielt wie bei dem Gemisch (b) $2\text{CaO}:\text{SiO}_2$. Es zeigt sich insofern ein geringer Unterschied, als bei dem Gemisch mit hohem Kalkgehalt größere Molekularverhältnisse selbst bei niedriger Temperatur erhalten werden.

2. Die trockene thermische Synthese ergab bei dem Gemisch (a') $3\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$ fast dieselben Resultate wie bei der hydrothermalen Synthese, aber die Reaktionstemperaturen liegen bei dieser fast 300° niedriger, das heißt, der Wasserdampf setzt die Reaktionstemperatur um etwa 300° herab.

3. Das Gemisch (e) $\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ gab ganz abweichende Resultate infolge seines niedrigen Kalkgehaltes. In diesem Falle wurde beim Erhitzen auf 600° bis 700° eine kleine Menge von $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ erzeugt und dann stieg das Molekularverhältnis bei 1000° bis 1100° allmählich auf 1,60 bis 1,63.

4. Die Gemische (a) $3\text{CaO}:\text{SiO}_2$, (b) $2\text{CaO}:\text{SiO}_2$ und (d) $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ wurden zwischen 700° und 1000° mit Erhitzungsdauern von 3—5 Stunden untersucht. Die beiden ersten Gemische lieferten nahezu dieselben Ergebnisse, und die höheren Molekularverhältnisse von $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ wurden auch bei 800° erzielt. Bei dem Gemisch $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (1:1) liegen die Verhältnisse anders. Die Molekularverhältnisse 1,92 bis 2,01 der bei 1stündigem Erhitzen auf 900° bis 1000° erhaltenen Produkte $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ nahmen allmählich auf 1,63 bis 1,64 ab, wenn 3—5 Stunden erhitzt wurde. Dies zeigt die Umwandlung von $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ in $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, in $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ oder deren Gemische an.

Der Verfasser möchte dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, Herrn Prof. Dr. W. EITEL für seine freundliche Anleitung bei dieser Untersuchung seinen herzlichen Dank aussprechen.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1932.

Die Neutralsalzwirkung der Ferri-Jodionenreaktion

3. Über den Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit der Reaktion

Von Á. v. KISS

Nach den Untersuchungen von P. VASS

I. Einleitung

In zwei früheren Aufsätzen¹⁾ wurde bei der Ferri-Jodionenreaktion die Neutralsalzwirkung in verdünnten bzw. in konzentrierten Salzlösungen behandelt. Anschließend an diese Arbeit wollten wir auch die Wirkung von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit der Reaktion feststellen. Von den Resultaten dieser Versuche möchten wir in dem folgenden kurz berichten.

Was die experimentelle Einrichtung und die Meßmethode betrifft, so verweisen wir auf unsere früheren Arbeiten. Der Kürze wegen müssen die dort angegebenen Tatsachen als bekannt angesehen werden. Alle Versuche wurden bei 25° C, bei zerstreutem Tageslicht ausgeführt. Alle benützten Stoffe waren puriss. oder p. a. Präparate von Merck bzw. von Schering-Kahlbaum, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden bzw. auf entsprechende Weise gereinigt wurden.

2. Die Berechnung

Alle Versuche wurden auf Grund der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - 2x - z) b^2 \quad (1)$$

trimolekular berechnet. Hier bedeutet x die halbe molare Konzentration des zugesetzten Thiosulfats, dt ist die Zeit der Blaufärbung, a und b sind die mol. Anfangskonzentrationen der Ferri- und Jodionen. z ist die Menge der hydrolysierten Ferriionen. Sie kann mit der Gleichung:

$$z = \frac{-(dK + c) + \sqrt{(dK + c)^2 + 4dKa}}{2} \quad (2)$$

¹⁾ Á. v. KISS u. I. BOSSÁNYI, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 289; **198** (1931), 102.

berechnet werden. Hier sind K die Gleichgewichtskonstante, c und d die Konzentrationen der voraus zugesetzten Säure und des Wassers.¹⁾

Gewisse Schwierigkeiten bereitet die richtige Berechnung der Hydrolyse. Da von einem Ionengleichgewicht die Rede ist, sollte man die thermodynamische Gleichgewichtskonstante und die Aktivitäten benutzen. Weil diese nicht bekannt sind, haben wir $K_c = 0,00248/C_{H_2O} = 0,000448$ benutzt.²⁾ Angenommen, daß die Konstante bei der Ionenstärke $\mu = 0,015$ noch richtig ist, so findet man bei $\mu = 0,05$ die Hydrolyse schon mit etwa 5% zu hoch. Dies kann bei den von uns benützten Konzentrationen einen 5–10% Anstieg der Konstanten verursachen.

Da k_2 von der Ionenstärke der Lösung stark abhängig ist³⁾, so dient zur Kontrolle des Reaktionsmechanismus die davon unabhängige BRÖNSTED'sche Konstante.⁴⁾ Den Zusammenhang der beiden Konstanten weist die Gleichung auf:

$$\log k_2 = \log h_2 - A \sqrt{\mu}; \quad A = 4,0 \cdot 350,2/D^{3/2} \quad (3)$$

Hier sind h_2 die BRÖNSTED'sche Konstante, 350,2 ein Zahlenfaktor, μ die Ionenstärke der Lösung nach LEWIS und D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.⁵⁾ Die benützten D sind an entsprechenden Stellen in den Tabellen angegeben. Sie wurden durch graphische Interpolation gewonnen.⁶⁾ Deshalb lassen die Werte an Genauigkeit etwas zu wünschen übrig.

3. Über den Mechanismus der Reaktion in Gegenwart von Nichtelektrolyten

Wie bekannt, bilden die Ferriionen mit vielen organischen Stoffen Komplexe. Da die Reaktionsfähigkeit der Komplexe sicher verschieden ist von derjenigen der Ferriionen⁷⁾, so müssen sie bei der Berechnung

¹⁾ Die weiteren Einzelheiten vgl. in einer früheren Arbeit: Á. v. KISS u. I. BOSSÁNYI, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 289.

²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Phys. Chem. Tab. 5. Aufl. 2 1168.

³⁾ Á. v. KISS u. I. BOSSÁNYI, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 289.

⁴⁾ J. N. BRÖNSTEDT, Z. phys. Chem. **102** (1922), 119; **115** (1925), 337.

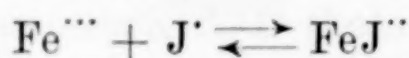
⁵⁾ Vgl. auch Á. v. KISS u. I. BOSSÁNYI, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 289.

⁶⁾ CH. B. TWING, Z. phys. Chem. **14** (1894), 286; P. DRUDE, Z. phys. Chem. **23** (1897), 267; E. A. HARRINGTON, Phys. Rev. **8** (1916), 581.

⁷⁾ So sind z.B. die mit Amidoessig-, Essig-, Oxal-, Zitronen- und Weinsteinsäure gebildeten Komplexe gegenüber den Jodionen fast indifferent. In allen den genannten Fällen sind die entstehenden Komplexe den Ferriionen gegenüber negativ geladen. Hier wirken die abstoßenden elektrostatischen Kräfte reaktionshindernd. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß es auch negativ geladene Komplexe geben wird, die reaktionsfähiger sein werden als die Ferriionen. Die weitere Verfolgung dieser Frage verspricht interessante Resultate, was die chemische Konstitution und Reaktionsfähigkeit betrifft. Wir werden diese Frage in einem späteren Beitrag behandeln.

der Ferriionenkonzentration berücksichtigt werden, sonst bekommt man ganz falsche Werte für die Geschwindigkeitskonstante. Dazu sind aber die Dissoziationskonstanten der betreffenden Komplexe nötig. Weil sie nur in einigen Fällen bekannt sind und wir mit deren Bestimmung uns jetzt nicht beschäftigen wollen, haben wir alle diese Stoffe, die als Komplexbildner bekannt sind, unberücksichtigt gelassen. Besonders solche Stoffe, die geneigt sind, mit den Metallionen innere Komplexe zu bilden, dürfen nicht als Lösungsmittel benützt werden. Wir hoffen, die Lösungsmittel diesen Anforderungen entsprechend gewählt zu haben. Allein das Carbamid scheint Komplexbildner zu sein.

Wie früher erwähnt wurde¹⁾, sind die gewonnenen k_2 -Werte komplexe Größen, weil sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



enthalten. Indem dieses Gleichgewicht von den Nichtelektrolyten verschoben wird, wird die Anzahl der reaktionsfähigen Komplexe geändert. Da ihre Konzentrationen nicht berechnet werden können, so können die Geschwindigkeitskonstanten unbekannterweise entstellt sein. Wenn man dies beachtet, so scheint die Reaktion nicht besonders geeignet zu sein zur Untersuchung der Nichtelektrolytenwirkung. Abgesehen davon, daß bei jeder Ionenreaktion Störungen vorkommen werden, so hat doch die Thiosulfatmethode den anderen gegenüber den Vorzug, daß mit ihr ziemlich leicht ein reiches Versuchsmaterial gewonnen werden kann.

Vor der definitiven Arbeit haben wir durch mehrere, der Kürze wegen hier nicht wiedergegebene Versuche uns davon überzeugt, daß die Thiosulfatmethode auch in Gegenwart von Nichtelektrolyten zu brauchbaren Resultaten führt. Es hat sich gezeigt, daß von 5 mol. Alkoholkonzentration angefangen, die Stärkelösung als Indikator versagt. So können bei größeren Alkoholkonzentrationen keine Versuche ausgeführt werden.

Weil im Sinne des oben Gesagten vorkommen könnte, daß die Nichtelektrolyte den Mechanismus der Reaktion ändern, so haben wir in wäßrigen Lösungen einiger Nichtelektrolyte bei sieben verschiedenen Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten, sowohl bei Jodionen (a-Serie), wie bei Ferriionenüberschuß (b-Serie) Versuche ausgeführt. Zur Kontrolle wurden diese Serien auch in rein wäßrigen Lösungen wiederholt.

¹⁾ Á. v. KISS u. I. BOSSANYI, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 289; 198 (1931), 101.

Tabelle 1
CH₃OH = 1,0 mol. D = 74,0. A = 2,20

Nr.	a	b	x · 10 ³	t Min.	Korr.	a - 2x - z	√μ	k ₂	h ₂
1a	0,00245	0,0050	0,123	1,474	0,053	0,00088	0,128	3940	7540
2a	0,00367	0,0075	0,185	0,638	0,025	0,00156	0,154	3440	7700
3a	0,00490	0,0100	0,251	0,377	0,010	0,00230	0,184	3000	7620
4a	0,00617	0,0125	0,370	0,293	—	0,00308	0,207	2620	7480
5a	0,00735	0,0150	0,492	0,240	—	0,00383	0,228	2380	7550
6a	0,00857	0,0175	0,615	0,193	—	0,00463	0,246	2250	7810
7a	0,00980	0,0200	0,738	0,177	—	0,00545	0,263	1910	7240

Tabelle 2
C₂H₅OH = 2,0 mol. D = 69,1. A = 2,44

Nr.	x · 10 ³	t Min.	Korr.	a - 2x - z	√μ	k ₂	h ₂
1a	0,115	1,047	0,050	0,00089	0,127	5180	10600
2a	0,173	0,450	0,030	0,00161	0,162	4570	11300
3a	0,231	0,246	0,010	0,00238	0,186	4120	11600
4a	0,346	0,203	—	0,00317	0,211	3440	11200
5a	0,462	0,163	—	0,00392	0,231	3210	11700
6a	0,577	0,138	—	0,00475	0,251	2870	11800
7a	0,693	0,128	—	0,00559	0,268	2420	10900

Tabelle 3
n-C₃H₇OH = 1,0 mol. D = 71,8. A = 2,30

Nr.	x · 10 ³	t Min.	Korr.	a - 2x - z	√μ	k ₂	h ₂
1a	0,115	1,210	0,050	0,00089	0,127	4460	8730
2a	0,175	0,547	0,020	0,00158	0,162	3700	8730
3a	0,231	0,306	0,010	0,00234	0,186	3340	8930
4a	0,346	0,254	—	0,00313	0,210	2740	8470
5a	0,462	0,205	—	0,00389	0,230	2580	8710
6a	0,578	0,175	—	0,00470	0,250	2300	8620
7a	0,693	0,146	—	0,00553	0,268	2140	8850

Tabelle 4
C₃H₅(OH)₃ = 0,75 mol. D = 74,6. A = 2,16

Nr.	x · 10 ³	t Min.	Korr.	a - 2x - z	√μ	k ₂	h ₂
1a	0,123	1,653	0,058	0,00089	0,128	3470	6560
2a	0,184	0,730	0,033	0,00157	0,159	2990	6590
3a	0,246	0,425	0,016	0,00232	0,184	2590	6460
4a	0,369	0,322	—	0,00308	0,207	2310	6470
5a	0,492	0,266	—	0,00385	0,229	2130	6650
6a	0,615	0,226	—	0,00465	0,247	1910	6520
7a	0,738	0,187	—	0,00548	0,264	1790	6650

Wie aus den Daten der Tabellen 1—13 zu sehen ist¹⁾, bekommt man bei allen untersuchten Nichtelektrolyten (Methyl-Äthyl-

¹⁾ Der Kürze wegen wird bei jedem Nichtelektrolyten nur eine Versuchsreihe in extenso wiedergegeben. Weiterhin werden bei beiden Versuchsreihen der a- bzw. b-Serie (Tabellen 1—7 bzw. 8—13) nur einmal die Anfangskonzentration der

n-Propylalkohol, Glycerin, Aceton, Rohrzucker, Carbamid) mit der Ionenstärke der Lösung abnehmende k_2 -Werte. h_2 bleibt dagegen bei Jodionen- wie bei Ferriionenüberschuß konstant (vgl. die Tabellen 1—7 bzw. 8—13). Ein Zeichen dafür, daß die Reaktion auch in Gegenwart von Nichtelektrolyten ungestört trimolekular vor sich geht.

Tabelle 5

 $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = 0.25 \text{ mol. } D = 80,1. A = 1,95$

Nr.	$x \cdot 10^3$	$t \text{ Min.}$	Korr.	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2
1a	0,125	1,590	0,039	0,00087	0,130	3710	6650
2a	0,187	0,678	0,016	0,00154	0,160	3260	6810
3a	0,250	0,369	—	0,00232	0,186	2920	6740
4a	0,375	0,302	—	0,00306	0,210	2600	6680
5a	0,500	0,250	—	0,00380	0,230	2340	6590
6a	0,625	0,206	—	0,00460	0,250	2150	6630
7a	0,750	0,174	—	0,00541	0,268	1990	6660

Tabelle 6

 $\text{Rohrzucker} = 0,5 \text{ mol. } D = 73,6. A = 2,22$

Nr.	$x \cdot 10^3$	$t \text{ Min.}$	Korr.	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2
1a	0,108	1,209	0,050	0,00092	0,127	4050	7760
2a	0,176	0,544	0,020	0,00161	0,162	3710	8480
3a	0,235	0,304	0,005	0,00238	0,186	3300	8540
4a	0,353	0,248	—	0,00316	0,211	2880	8480
5a	0,471	0,200	—	0,00402	0,232	2600	8520
6a	0,588	0,163	—	0,00473	0,250	2490	8730
7a	0,704	0,140	—	0,00557	0,268	2250	8890

Tabelle 7

 $\text{Carbamid} = 0,5 \text{ mol. } D = 80,3. A = 1,94$

Nr.	$x \cdot 10^3$	$t \text{ Min.}$	Korr.	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2
1a	0,108	3,833	0,083	0,00088	0,127	1310	2310
2a	0,158	1,591	0,050	0,00152	0,160	1170	2390
3a	0,210	0,873	0,020	0,00232	0,185	1060	2420
4a	0,316	0,685	0,008	0,00311	0,208	961	2430
5a	0,422	0,552	—	0,00387	0,228	878	2440
6a	0,527	0,435	—	0,00468	0,246	845	2530
7a	0,633	0,352	—	0,00552	0,266	815	2670

Reaktionskomponenten angegeben (Tabelle 1 bzw. 8). Bei den übrigen Versuchen weisen die Versuchsnummern auf die entsprechenden Größen hin. Da die Bezeichnung dieselbe ist wie in den früheren Arbeiten: Á. v. KISS u. I. BOSSANYI, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 289; **198** (1931), 30, braucht sie nicht erklärt zu werden.

Tabelle 8

CH₃OH = 3,0 mol. D = 72,3. A = 2,28

Nr.	a	b	$x \cdot 10^3$	t Min.	Korr.	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2
1b	0,00490	0,00250	0,129	1,542	0,075	0,00245	0,165	5770	13700
2b	0,00735	0,00375	0,194	0,742	0,042	0,00414	0,205	4770	14000
3b	0,00980	0,00500	0,259	0,488	0,019	0,00593	0,238	3730	13200
4b	0,01225	0,00625	0,389	0,387	—	0,00774	0,268	3320	13600
5b	0,01470	0,00750	0,518	0,333	—	0,00959	0,294	2880	13500
6b	0,01720	0,00875	0,648	0,269	—	0,01152	0,319	2720	14500
7b	0,01960	0,01000	0,778	0,233	—	0,01339	0,342	2490	15000

Tabelle 9

C₂H₅OH = 4,0 mol. D = 62,8, A = 2,82

Nr.	$x \cdot 10^3$	t Min.	Korr.	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2
1b	0,251	1,200	0,050	0,00244	0,166	14300	42100
2b	0,301	0,530	0,021	0,00417	0,205	10100	38200
3b	0,376	0,299	0,010	0,00597	0,239	8900	41500
4b	0,501	0,216	—	0,00780	0,268	7610	43400
5b	0,626	0,170	—	0,00958	0,295	6760	45900
6b	0,752	0,150	—	0,01160	0,320	5650	45100
7b	0,875	0,120	—	0,01350	0,342	5400	41600

Tabelle 10

n-C₃H₇OH = 2,0 mol. D = 68,0. A = 2,50

Nr.	$a \cdot 10^3$	t Min	Korr.	$a - x - z$	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2
1b	0,129	1,234	0,067	0,00247	0,165	7190	18600
2b	0,194	0,621	0,033	0,00417	0,205	5640	18400
3b	0,259	0,396	0,009	0,00596	0,238	4490	17700
4b	0,389	0,326	—	0,00778	0,268	3930	18400
5b	0,518	0,287	—	0,00963	0,294	3330	18100
6b	0,648	0,250	—	0,01157	0,319	2930	18400
7b	0,778	0,226	—	0,01345	0,342	2560	18300

4. Die Neutralsalzwirkung in Gegenwart von Nichtelektrolyten

BRÖNSTED und WILLIAMS¹⁾ haben gezeigt, daß die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in wäßrigen Lösungen von Nichtelektrolyten mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels im Sinne der Theorie von DEBYE und HÜCKEL²⁾ sich ändern. Dementsprechend ist zu erwarten, daß die Konstanten h_2 mit der D des Lösungsmittels der Gleichung (3) gemäß sich ändern werden. Dies bestätigen die Daten der Tabellen 1—13. Die in verschiedenen Nichtelektrolytlösungen ge-

¹⁾ J. N. BRÖNSTED u. J. W. WILLIAMS, Journ. Am. Chem. Soc. 50 (1920), 1338.

²⁾ P. DEBYE u. E. HÜCKEL, Phys. Ztschr. 26 (1925), 22, 93; E. HÜCKEL, Ergebn. d. exakt. Naturw. 3 (1924), 199.

wonnenen h_2 -Werte können aber, wenn auch die D des Lösungsmittels gleich wäre, wegen der Mediumwirkung verschieden ausfallen.¹⁾

Tabelle 11
 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{HO})_3 = 1,0 \text{ mol. } D = 74,3. A = 2,19$

Nr.	$x \cdot 10^3$	$t \text{ Min.}$	Korr.	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2
1b	0,125	2,508	0,050	0,00242	0,165	3360	7720
2b	0,186	1,193	0,033	0,00409	0,204	2790	7780
3b	0,249	0,721	0,016	0,00587	0,238	2410	7980
4b	0,373	0,591	—	0,00779	0,268	2070	8000
5b	0,497	0,488	—	0,00952	0,294	1900	8360
6b	0,622	0,432	—	0,01140	0,318	1650	8180
7b	0,747	0,368	—	0,01330	0,341	1540	8500

Tabelle 12
 $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = 0,5 \text{ mol. } D = 79,9. A = 1,96$

Nr.	$x \cdot 10^3$	$t \text{ Min.}$	Korr.	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2
1b	0,124	2,283	0,053	0,00238	0,164	3740	7810
2b	0,186	1,073	0,023	0,00405	0,204	3120	7820
3b	0,249	0,648	0,007	0,00582	0,238	2670	7820
4b	0,373	0,541	—	0,00760	0,267	2320	7760
5b	0,497	0,457	—	0,00944	0,294	2050	7730
6b	0,622	0,392	—	0,01130	0,318	1830	7700
7b	0,747	0,346	—	0,01310	0,340	1650	7480

Tabelle 13
 Rohrucker = 0,5 mol. $D = 73,6. A = 2,22$

Nr.	$x \cdot 10^3$	$t \text{ Min.}$	Korr.	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2
1b	0,115	1,802	0,029	0,00245	0,166	4240	9890
2b	0,173	0,839	0,006	0,00414	0,205	3570	10200
3b	0,230	0,504	—	0,00593	0,239	3080	10400
4b	0,345	0,435	—	0,00775	0,268	2620	10300
5b	0,460	0,358	—	0,00961	0,295	2370	10500
6b	0,575	0,317	—	0,01150	0,318	2060	10400
7b	0,691	0,272	—	0,01340	0,341	1900	10800

Wenn die $\log k_2$ -Werte der Tabellen 1—13 als Ordinaten und die $\sqrt{\mu}$ -Werte als Abszissen aufgetragen werden, so bekommt man Gerade mit verschiedener Neigung. Dies kommt davon, daß der Zahlenfaktor A der Gleichung (3) wegen der D des Lösungsmittels verschieden ausfällt (vgl. die A -Werte in den Kopfleisten der Tabellen 1 bis 13). Die Neigung der Geraden ist die theoretisch erwartete. Eine gute Bestätigung der Gültigkeit der erwähnten Gleichung.

¹⁾ Diese Frage wird im Zusammenhange mit der Mediumwirkung noch besprochen.

Tabelle 14

$a = 0,0049$. Carbamid = 0,50 mol. $D = 80,3$

b	KCl	$x \cdot 10^3$	t Min.	Korr.	$a - 2x - z$	k_2
0,0200	—	0,365	0,469	—	0,00222	876
0,0175	0,0025	0,365	0,620	—	0,00222	866
0,0150	0,0050	0,365	0,852	—	0,00222	856
0,0125	0,0075	0,243	0,759	—	0,00228	892
0,0100	0,0100	0,243	1,200	0,010	0,00228	896
0,0075	0,0125	0,122	1,077	0,024	0,00237	869
0,0050	0,0150	0,122	2,220	0,050	0,00237	867

Tabelle 15

$C_2H_5OH = 2,0$ mol. $b = 0,010$ mol. $D = 69,1$. $A = 2,44$

a	$AlCl_3$	$x \cdot 10$	t Min.	Korr.	$\sqrt{\mu}$	$a - 2x - z$	k_2	h_2
0,01000	—	0,488	0,258	—	0,251	0,00590	3210	13100
0,00875	0,00125	0,488	0,303	—	0,253	0,00495	3250	13300
0,00750	0,00250	0,488	0,389	—	0,255	0,00403	3110	13000
0,00625	0,00375	0,375	0,374	—	0,257	0,00321	3120	13200
0,00500	0,00500	0,375	0,502	—	0,258	0,00235	3180	13500
0,00375	0,00625	0,250	0,558	0,020	0,260	0,00161	3000	13000
0,00250	0,00750	0,250	1,135	0,067	0,260	0,00087	2710	11700

Die besprochenen Versuchsergebnisse machen es wünschenswert, daß die Neutralsalzwirkung etwas eingehender untersucht wird. Um das sehr breite Gebiet einigermaßen aufzuklären, wurden die Versuchsreihen in verschiedenen Nichtelektrolytlösungen ausgeführt.

Nach BRÖNSTED¹⁾ sollte die Geschwindigkeitskonstante bei gleicher Ionenstärke denselben Wert haben, unabhängig davon, ob nur die Reaktionskomponenten anwesend sind, oder ob sie teilweise durch Neutralsalze von demselben Typus ersetzt wurden. Dies haben wir in rein wäßrigen Lösungen an zwei Versuchsreihen demonstriert.²⁾ Um den Einfluß der Nichtelektrolyte zu sehen, wurden diese Versuche in 0,5 mol.-Carbamid- bzw. 2,0 mol.-Alkohollösungen wiederholt.

Wenn bei gleichbleibender Ferriionenkonzentration das Jodkali teilweise durch Chlorkalium ersetzt wird (Tabelle 14), bleibt k_2 innerhalb der Versuchsfehler konstant. Wenn bei konstanter Jodionenkonzentration das Ferrichlorid teilweise durch Aluminiumchlorid ersetzt wird (Tabelle 15), nimmt k_2 wegen der Zunahme der Ionenstärke etwas ab. Daß die Erklärung das Richtige trifft, beweisen die konstanten h_2 -Werte. Diese zwei Versuchsreihen zeigen, daß die

¹⁾ J. N. BRÖNSTED, Z. phys. Chem. **102** (1922), 119.

²⁾ Á. v. KISS u. I. BOSSÁNYI, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 299, Tab. 11 und 14.

besprochene Reaktion auch in Gegenwart von Nichtelektrolyten die Neutralsalzregel von BRÖNSTED sogar quantitativ befolgt. So haben wir nicht für nötig gehalten, diese Versuche auch in Gegenwart von anderen Nichtelektrolyten zu wiederholen.

Nach BRÖNSTED hängt die kinetische Salzwirkung von dem Reaktionstypus und von der Ladungszahl bzw. von der Konzentration der Ionen ab. Um dies zu zeigen, wurden bei gleichbleibender Konzentration der Reaktionskomponenten mit einigen Neutralsalzen in den wäßrigen Lösungen der früher benützten Nichtelektrolyte Versuche ausgeführt. Dabei wurde so verfahren, daß in jeder Nichtelektrolytlösung ein anderes Salz benützt wurde. Um Raum zu sparen, wurden nur einmal die Versuchsdaten in extenso wiedergegeben (Tabelle 16), bei den übrigen Versuchen wurden nur die k_2 bzw. h_2 -Werte angeführt.

Tabelle 16

$$a = 0,0049, b = 0,010, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3,0 \text{ mol. } D = 65,9. A = 2,62, \\ x \cdot 10^3 = 0,265, z = 0,00228$$

H_4NCl	t Min.	Korr.	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2
0,0050	0,204	—	0,200	5510	18400
0,0100	0,209	—	0,212	5370	19400
0,0250	0,259	—	0,245	4340	19000
0,0500	0,342	—	0,291	3280	19000
0,0750	0,455	0,005	0,332	2500	18600
0,1000	0,551	0,008	0,367	2070	18900
0,1250	0,706	0,010	0,400	1690	18000
0,1500	0,808	0,012	0,430	1410	18900
0,1750	0,952	0,014	0,458	1210	19000
0,2000	1,060	0,016	0,485	1080	20000

Wie ersichtlich, ändert sich k_2 dem Salztypus entsprechend sehr verschieden mit der mol. Konzentration des Neutralsalzes (Tabelle 17), h_2 bleibt dagegen konstant. Wenn die Ionenstärke größer als 0,15 wird, nimmt sie in jedem Falle zu. Ein Zeichen dafür, daß die Gleichung (3) nicht mehr gültig ist. Diese Versuche beweisen die von dem Salztypus bzw. von der Natur des Nichtelektrolyten unabhängige Gültigkeit der BRÖNSTED-DEBYE-HÜCKEL'schen Gleichung. Diese Resultate könnten noch durch die Untersuchung von mehreren Neutralsalzen bzw. Nichtelektrolytlösungen vermehrt werden. Wesentlich Neues könnten aber auch diese Versuche kaum bringen.¹⁾

¹⁾ Lösungsmittel waren bei den jetzt besprochenen Versuchen: bei KBr 2,0 mol.-Glycerin-, bei KClO_3 3,0 mol.-Aceton-, bei HCl 0,5 mol.-Carbamid-, bei H_4NCl 3,0 mol.-Äthylalkohol-, bei $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol. Rohrzucker-, bei AlCl_3 2 mol.-Methylalkohollösung.

Tabelle 17
a = 0,0049 mol. b = 0,010 mol.

Mol. Salz Konz.	0,005	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,175	0,200
--------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Die k_2 -Werte

KBr . . .	2650	2530	2130	1870	1630	1410	1330	1200	1040	—
KClO ₃ . .	8940	7490	6740	6000	5400	4730	4120	3750	3520	3310
HCl . . .	1250	1080	770	532	436	367	296	271	262	250
H ₄ NCl . .	5510	5370	4340	3280	2500	2070	1690	1690	1210	1080
Mg(NO ₃) ₂	2620	2210	1650	1170	947	833	733	733	615	586
AlCl ₃ . .	2360	1830	1160	764	632	517	454	430	410	319

Die h_2 -Werte

KBr . . .	7460	7580	7590	8400	9200	9630	10800	10600	11700	—
KClO ₃ . .	25700	22900	24000	27900	31200	32900	34100	36300	39500	42900
HCl . . .	3120	2920	2420	2040	2000	1980	1840	1870	2090	2250
H ₄ NCl . .	18400	19400	19000	19000	18600	18900	18000	18900	19000	20000
Mg(NO ₃) ₂	8200	8150	8990	10500	12800	16100	19300	23600	28200	37200
AlCl ₃ . .	8800	8900	10700	10300	23200	31900	44400	63600	—	—

5. Die Mediumwirkung

Nach BRÖNSTED¹⁾ kann die Geschwindigkeitskonstante k folgenderweise gespalten werden:

$$k = k_m k_r F.$$

(Hier sind k die Konstante der klassischen chemischen Kinetik, k_r eine von der Reaktion, k_m eine von dem Medium abhängige Konstante und F der kinetische Aktivitätsfaktor.) Da k_r und k_m einstweilen separiert nicht bestimmt werden können, so kann diese Theorie nicht kontrolliert werden. Wenn die BRÖNSTED'sche Annahme zutrifft, daß k_r von dem Lösungsmittel unabhängig ist, so kann in unserem Falle mindestens die Änderung von k_m bezogen auf reines Wasser als Lösungsmittel festgestellt werden. Dazu braucht man nur die aus wäßrigen Nichtelektrolytlösungen gewonnenen h_2 -Werte durch die in reinem

Tabelle 18
a = 0,0049, b = 0,010 mol. $x \cdot 10^3 = 0,251$. h_2 (Wasser) = 6300

Methylalkohol Konz.	D	t Min.	a - 2x - z	$\sqrt{\mu}$	A	k_2	h_2	h_m
0,250	75,1	0,415	0,00228	0,189	2,15	2650	6760	1,10
0,500	74,7	0,397	0,00229	0,189	2,17	2760	7100	1,13
1,000	74,0	0,365	0,00230	0,189	2,20	2990	7790	1,24
1,500	73,4	0,339	0,00232	0,190	2,23	3190	8460	1,32
2,000	73,0	0,298	0,00233	0,190	2,25	3610	9650	1,53
2,500	72,7	0,270	0,00235	0,190	2,26	3960	10600	1,68
3,000	72,3	0,242	0,00237	0,190	2,28	4380	11900	1,88

¹⁾ J. N. BRÖNSTED, Z. phys. Chem. 115 (1925), 377.

Tabelle 19

$$a = 0,49, b = 0,010. \quad x \cdot 10^3 = 0,250. \quad h_2 (\text{Wasser}) = 6300$$

Äthylalkohol Konz.	D	t Min.	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	A	k_2	h_2	h_m
0,250	74,6	0,402	0,00229	0,186	2,17	2720	6880	1,09
0,500	73,1	0,392	0,00230	0,186	2,24	2770	7240	1,15
0,750	72,3	0,336	0,00232	0,186	2,28	3220	8520	1,34
1,500	71,2	0,294	0,00234	0,187	2,33	3630	9910	1,57
2,000	69,1	0,256	0,00237	0,187	2,44	4120	11800	1,87
2,500	67,8	0,220	0,00238	0,187	2,50	4780	14000	2,22
3,000	65,9	0,197	0,00241	0,188	2,62	5210	16200	2,57

Tabelle 20

$$a = 0,0049, b = 0,010 \text{ mol.} \quad x \cdot 10^3 = 0,248. \quad h_2 (\text{Wasser}) = 6300$$

Propylalkohol Konz.	D	t Min.	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	A	k_2	h_2	h_m
0,250	74,7	0,390	0,00228	0,186	2,16	2790	7040	1,12
0,500	73,7	0,373	0,00230	0,186	2,22	2890	7480	1,21
1,000	71,8	0,317	0,00233	0,186	2,30	3360	9010	1,45
1,500	69,8	0,267	0,00236	0,187	2,40	3940	11100	1,79
2,000	68,0	0,238	0,00239	0,187	2,50	4360	12800	2,08
2,500	66,2	0,206	0,00242	0,187	2,60	5030	15400	2,43
3,000	64,2	0,186	0,00245	0,188	2,72	5520	17900	2,74

Tabelle 21

$$a = 0,0049. \quad b = 0,010 \text{ mol.} \quad x \cdot 10^3 = 0,200. \quad h_2 (\text{Wasser}) = 6300$$

Glycerin Konz.	D	t Min.	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	A	k_2	h_2	h_m
0,250	75,2	0,337	0,00253	0,186	2,15	2570	6480	1,03
0,500	74,9	0,330	0,00254	0,186	2,16	2610	6560	1,04
0,750	74,6	0,321	0,00255	0,186	2,17	2660	6720	1,07
1,000	74,3	0,306	0,00276	0,186	2,19	2720	6900	1,09
1,250	73,9	0,303	0,00277	0,187	2,21	2770	7170	1,14
1,500	73,6	0,300	0,00279	0,187	2,22	2790	7260	1,15
2,000	73,0	0,288	0,00284	0,187	2,28	2860	7700	1,22
2,500	72,5	0,239	0,00287	0,187	2,30	2920	7930	1,26
3,000	71,7	0,226	0,00289	0,188	2,31	3060	8280	1,31

Tabelle 22

$$a = 0,0049 \text{ mol, } b = 0,010 \text{ mol, } x \cdot 10^3 = 0,259, \quad h_2 (\text{Wasser}) = 6300$$

Aceton Konz.	D	t Min.	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	A	k_2	h_2	h_m
0,250	80,1	0,375	0,00228	0,186	1,95	3030	7000	1,11
0,500	79,9	0,341	0,00229	0,186	1,96	3320	7690	1,22
1,000	77,5	0,292	0,00232	0,186	2,05	3820	9200	1,46
1,500	76,7	0,239	0,00235	0,187	2,09	4610	11300	1,79
2,000	74,6	0,191	0,00238	0,187	2,18	5690	14500	2,30
2,500	72,7	0,169	0,00421	0,187	2,26	6360	16800	2,67
3,000	72,0	0,137	0,00246	0,188	2,29	7690	20700	3,29

Tabelle 23

$a = 0,0049$ mol, $b = 0,010$ mol, $d x \cdot 10^3 = 0,239$, h_2 (Wasser) = 6300

Rohrz. Konz.	D	t Min.	$a - 2 x - z$	$\sqrt{\mu}$	A	k_2	h_2	h_m
0,250	74,8	0,354	0,00232	0,186	2,16	2910	7340	1,17
0,500	73,6	0,308	0,00237	0,186	2,22	3270	8460	1,34
0,750	72,2	0,275	0,00241	0,187	2,25	3580	9430	1,50
1,000	71,2	0,250	0,00245	0,187	2,33	3900	10700	1,70
1,250	70,1	0,202	0,00249	0,188	2,36	4750	13200	2,10

Tabelle 24

$a = 0,0049$ mol, $b = 0,010$ mol, $x \cdot 10^3 = 0,229$, h_2 (Wasser) = 6300

Carbamid Konz.	D	t Min.	Korr.	$a - 2 x - z$	$\sqrt{\mu}$	A	k_2	h_2
0,050	78,6	0,417	—	0,00228	0,186	2,01	2400	5780
0,100	79,0	0,457	—	0,00229	0,187	2,00	2190	5230
0,250	79,5	0,607	0,006	0,00230	0,187	1,97	1660	3880
0,500	80,3	0,933	0,017	0,00230	0,188	1,94	1090	2510
0,750	81,0	1,407	0,033	0,00231	0,189	1,92	721	1660
1,000	81,7	2,073	0,055	0,00232	0,190	1,90	489	1120
1,250	82,2	2,969	0,075	0,00233	0,190	1,88	340	773

Wasser gefundenen zu dividieren. (Diese Werte sind in den Tabellen 18 bis 23 mit h_m bezeichnet.) Dabei wird stillschweigend angenommen, daß bei der Berechnung von h_2 der kinetische Aktivitätsfaktor richtig beachtet wurde. Dies trifft, wie oben gezeigt wurde, mindestens bei den von uns benützten Nichtelektrolyten bzw. Konzentrationen zu.

Um über die Mediumwirkung ein Bild zu bekommen, wurde bei gleichbleibenden Konzentrationen der Reaktionskomponenten in verschiedenen konzentrierten wäßrigen Lösungen der früher benützten Nichtelektrolyte Versuche ausgeführt. Die Nichtelektrolytenkonzentrationen konnten nur so weit gesteigert werden, bis die Stärkelösung als Indikator gut wirkte. Bei diesen Konzentrationen dürfte noch eine vollständige elektrolytische Dissoziation angenommen werden.

Wie ersichtlich variiert h_2 sehr stark mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels. Alle benützten Nichtelektrolyte, Carbamid ausgenommen, beschleunigen die Reaktion. Diese Wirkung ist bei den einzelnen Nichtelektrolyten sehr verschieden und wird noch ausgeprägter mit der Zunahme ihrer Konzentration.

Wenn die $\log h_m$ -Werte als Ordinaten und die mol. Nichtelektrolytenkonzentrationen als Abszissen aufgetragen werden, so bekommt man gerade Linien, die strahlenartig aus einem Punkte hervorgehen. Dies Verhalten zeigt, daß wir es mit einer reinen Mediumwirkung zu

tun haben, die genau der Regel von GRUBE und SCHMID¹⁾ folgt. Diesmal wird diese Tatsache einfach nur konstatiert. Die genaue Besprechung wird noch so lange verschoben, bis wir ein reicheres Versuchsmaterial (auch bei Reaktionen von anderem Typus) haben werden.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Ferri-Jodionenreaktion auch in Gegenwart von Nichtelektrolyten trimolekular (bimolekular für die Jodionen und monomolekular für die Ferriionen) vor sich geht.

Es wird ferner gezeigt, daß die primäre kinetische Salzwirkung quantitativ der Regel von BRÖNSTED-DEBYE-HÜCKEL folgt.

Es wird schließlich gezeigt, daß die Mediumwirkung der Regel von GRUBE und SCHMID folgt.

Dem Rockefeller-Fonds möchten wir für die Unterstützung dieser Arbeit auch an dieser Stelle bestens danken.

¹⁾ G. GRUBE u. G. SCHMID, Z. phys. Chem. **119** (1926), 25.

Szeged (Ungarn), 2. Chemisches Institut der Universität, Jan. 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1932.

Fluoberyllate und ihre Analogie mit Sulfaten. III.

Doppelsalze der Fluoberyllate

VON NIRMALENDU NATH RÂY¹⁾

Bekanntlich bilden unter den Sulfaten die Doppelsalze der allgemeinen Formel $M^I_2SO_4 \cdot M^{II}SO_4 \cdot 6H_2O$ eine sehr wichtige Gruppe von Verbindungen; es bedeutet in dieser Formel M^I gewöhnlich Ammonium, Thallium oder eines der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium; M^{II} bedeutet meist eines der zweiwertigen Elemente Cu, Mg, Zn, Cd, Mn, Ni, Co und Fe. Sehr eingehende Untersuchungen über diese Salze sind ausgeführt worden von LOCKE²⁾, TUTTON³⁾ und von anderen. Die kürzlich erschienenen Untersuchungen⁴⁾ über die Analogie der Fluoberyllate mit Sulfaten haben gezeigt, daß die Zusammensetzung und viele Eigenschaften der Fluoberyllate mit denen der entsprechenden Sulfate streng vergleichbar sind. Es schien deswegen ratsam, auch die Bildung der Doppelfluoberyllate zu untersuchen und sie in bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften mit den Sulfaten zu vergleichen. Aus den folgenden Ausführungen wird sich ergeben, daß die Analogie der Fluoberyllate mit den Sulfaten weitergehend und umfassender ist als in den früheren Fällen.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Fluoberyllate haben die allgemeine Formel $M^I_2BeF_4 \cdot M^{II}BeF_4 \cdot 6H_2O$. Diese Formel entspricht durchaus der allgemeinen Zusammensetzung der Doppelsulfate, wenn M^I und M^{II} die gewöhnliche Bedeutung haben. Die Bildung der Doppelfluoberyllate mit Ammonium konnte eingehend untersucht werden, während sich bei der Herstellung der Kalium-Doppelfluoberyllate Schwierigkeiten ergaben. Da die Löslichkeit dieser Salze in Wasser sehr gering ist, so ließen sich nicht immer hinreichende Konzentrationen der Lösungen erzielen, um eine Kristallisation der Doppelsalze zu ermöglichen. Bei außerordentlich sorgfältigem Arbeiten

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ J. LOCKE, Am. chem. Journ. **27** (1902), 455.

³⁾ A. E. H. TUTTON, Trans. chem. Soc. (London) **63** (1893), 337; **69** (1896), 344, 495.

⁴⁾ N. N. RÂY, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 289; **205** (1932), 257.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 206.

ließen sich Doppelsalze von Kaliumfluoberyllat mit Nickel- und Kobaltfluoberyllat erhalten (vgl. den Versuchsteil). Rubidiumfluoberyllat liefert leicht Doppelsalze; seine Verbindung mit Nickelfluoberyllat wird unten beschrieben. Es sind Andeutungen dafür vorhanden, daß sich Doppelfluoberyllate vom gewöhnlichen Typus mit Thallium (Tl^I) bilden. Silberfluoberyllat, das im Gegensatz zum Silbersulfat in Wasser sehr stark löslich ist¹⁾, gibt mit den Fluoberyllaten zweiwertiger Metalle Doppelsalze verschiedener Zusammensetzung. Diese verschiedenen Doppelfluoberyllate, sowie auch die entsprechenden Cäsiumverbindungen, werden in einer späteren Mitteilung beschrieben werden.

Bei diesen Untersuchungen wurden anfänglich Versuche gemacht, Doppelsalze von Sulfaten zweiwertiger Metalle mit Ammonium- oder Kaliumfluoberyllat herzustellen. Man erwartete, daß gemischte Doppelsalze vom Typus $(NH_4)_2BeF_4 \cdot M^{II}SO_4 \cdot 6H_2O$ oder $K_2BeF_4 \cdot M^{II}SO_4 \cdot 6H_2O$ auskristallisieren würden; aber die erhaltenen Kristallanschlüsse hatten sehr verschiedene Zusammensetzung. Nur in zwei Fällen (vgl. unten) entsprach die Zusammensetzung der erhaltenen Stoffe dem angegebenen Typus. In verschiedenen anderen Fällen wurden Kristalle erhalten, die mit den Doppelsulfaten isomorph waren, in denen aber der Berylliumgehalt zu niedrig war, was auf isomorphen Ersatz von BeF_4'' durch SO_4'' deutete. Dies ist ein weiterer Beweis für die Isomorphie zwischen Fluoberyllat- und Sulfation. Hierbei ist zu erwähnen, daß CURJEL²⁾ von der Bildung eines Alauns $K_2BeF_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ berichtet; er hat jedoch keine analytischen Daten für seine Formel angegeben. Aus dem, was bisher mitgeteilt wurde, ist zu schließen, daß der Stoff, wenn nicht sein Prozentgehalt an Beryllium nach der Analyse der Formel entspricht, zu betrachten wäre, als Mischkristall des gewöhnlichen Kaliumalauns, in dem nur ein Teil des SO_4'' -Ions durch das isomorphe BeF_4'' -Ion ersetzt ist.

Die bisher beschriebenen Doppelfluoberyllate haben sich als isomorph mit den entsprechenden Doppelsulfaten erwiesen. Es konnten auch Mischkristalle zwischen Doppelfluoberyllaten und Doppelsulfaten erhalten werden. Nickel-Ammonium-fluoberyllat bildet Mischkristalle mit Kobalt-Ammonium-fluoberyllat. Wie bei den Doppelsulfaten finden sich Isomorphiebeziehungen zwischen allen Doppelfluoberyllaten, und demnach kristallisieren sie alle in demselben

¹⁾ N. N. RAY, l. c.

²⁾ W. R. C. CURJEL, Nature **123** (1929), 206.

System. Die kristallographische Untersuchung der Doppelsalze wird in einer späteren Mitteilung beschrieben werden.

Doppelfluoberyllate dissoziieren, ähnlich wie Doppelsulfate, fast vollständig in verdünnter wäßriger Lösung, so daß die den Einzelsalzen zukommenden besonderen Eigenschaften festgestellt werden konnten. Auch eine merkliche Dissoziation des Komplexes BeF_4'' ist feststellbar.

Die Dichten einiger Doppelfluoberyllate wurden bestimmt und ihre Molarräume berechnet. Diese Werte sind von ähnlicher Größe wie bei den entsprechenden Doppelsulfaten.

Versuchsteil

A. Sulfato-Fluoberyllate

1. Nickel-Kalium-sulfato-fluoberyllat-6-Hydrat

Dieses Salz wurde hergestellt durch Auflösen von Kalium-fluoberyllat und Nickelsulfat in äquimolekularen Mengen in Wasser bei Zimmertemperatur und Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure im Vakuum. Die ersten drei oder vier Kristallanschüsse waren reines Kaliumfluoberyllat; man entfernte sie und ließ das Filtrat wieder über Schwefelsäure eindunsten. Schließlich kristallisierte das Doppelsalz aus. Man filtrierte unter schwachem Saugen und preßte zwischen Fließpapier ab, um die anhängende Lauge zu entfernen; schließlich wurde an der Luft getrocknet.

Ber. f. $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4 \cdot \text{BeF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	Be = 2,12 ⁰ / ₀ ;	Ni = 13,77 ⁰ / ₀ .
Gef.:	Be = 1,88 ⁰ / ₀ ;	Ni = 13,78 ⁰ / ₀ .

2. Zink-Ammonium-sulfato-fluoberyllat-6-Hydrat

Die Herstellung dieses Stoffes erfolgte in derselben Weise wie bei dem vorhergehenden Salz. Zinksulfat und Ammoniumfluoberyllat in äquivalenten Mengen wurden in Wasser gelöst und zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle wurden, wie oben, filtriert und getrocknet. Die einzelnen Salze schieden sich nicht getrennt aus.

Ber. f. $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4 \cdot \text{BeF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	Be = 2,31 ⁰ / ₀ ;	Zn = 16,73 ⁰ / ₀ .
Gef.	Be = 2,10 ⁰ / ₀ ;	Zn = 17,32 ⁰ / ₀ .

B. Doppelfluoberyllate mit Ammonium

Das allgemeine Verfahren zur Herstellung dieser Doppelsalze besteht in der Kristallisation einer Lösung von Ammoniumfluoberyllat und der äquivalenten Menge des Fluoberyllats eines zweiwertigen Metalls. Die Doppelsalze kristallisierten leicht aus der Lösung und

wurden in zwei oder drei Anschüssen gesammelt. Die Analyse zeigte, daß die verschiedenen Anschüsse dieselbe Zusammensetzung hatten.

Es war für diesen Zweck nicht erforderlich, die reinen Fluoberyllate der zweiwertigen Metalle herzustellen; es genügte, eine Lösung von ihnen, die nach den in Teil II¹⁾ beschriebenen Verfahren hergestellt war.

3. Nickel-Ammonium-fluoberyllat-6-Hydrat

In einer Lösung von reinem Nickelnitrit (aus Nickelsulfat und Bariumnitrit) wurde Ammoniumfluoberyllat im Verhältnis 1:2 Molekeln gelöst. Man dampfte die Flüssigkeit bei etwa 70° trocken, wobei eine große Menge Stickstoff entwich. Der feste Stoff wurde wieder gelöst und die Flüssigkeit nochmals trockengedampft, was man so oft wiederholte, bis alles Nitrit völlig entfernt war. Während der Verdampfung zersetzte sich ein Teil des Nickelnitrits, wobei eine amorphe, unlösliche Substanz entstand, wahrscheinlich ein basisches Fluorid. Der trockene Rückstand wurde mit möglichst wenig Wasser ausgezogen, und der unlösliche Teil abfiltriert. Die Flüssigkeit ließ man im Vakuum über Schwefelsäure kristallisieren. Die grünblauen Kristalle wurden filtriert, durch Umkristallisieren gereinigt und wie üblich, getrocknet.

Ber. f. $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \cdot \text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:		
Be = 4,84%;	Ni = 15,74%;	$\text{H}_2\text{O} = 28,93\%$.
Gef. Be = 4,79%; Ni = 15,47%, 15,53%; $\text{H}_2\text{O} = 28,43\%$.		

Dichte des Doppelfluoberyllats bei 30°/4° = 1,843; dies entspricht einem Molarraum von 202,29; ungefähr von derselben Größe ist der Molarraum des Doppelsulfats.²⁾ Die Wassermolekeln sind bei Zimmertemperatur ziemlich fest gebunden; es findet kein Gewichtsverlust statt, wenn das feingepulverte Salz über Schwefelsäure im Vakuum aufbewahrt wird. Beim Erhitzen auf 100° entwich das ganze Wasser. Das wasserfreie Salz wurde nochmals analysiert und enthielt 8,94% NH_3 ; für $\text{NiBeF}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ berechnen sich 9,16%.

4. Kobalt-Ammonium-fluoberyllat-6-Hydrat

Dies Salz wurde hergestellt wie das entsprechende Nickelsalz aus einer Lösung von Kobaltnitrit und Ammoniumfluoberyllat im Verhältnis von 1 Mol des ersten zu 2 Molen des zweiten. Die Verdampfung der Lösung erfolgte bei etwa 70°, und die weitere Behandlung und

¹⁾ N. N. RÂY, Z. anorg. u. allg. Chem. 205 (1932), 257.

²⁾ A. E. H. TUTTON, l. c.

Reinigung war dieselbe wie beim Nickelsalz. Während der Verdampfung schied sich ein Teil des Kobalt als unlösliches basisches Fluorid ab.

Ber. f. $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \cdot \text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

Be = 4,83%; Co = 15,80%; NH_3 = 9,13%.
Gef. Be = 4,95%; Co = 15,82%; NH_3 = 9,31%.

Das Salz kristallisiert aus seiner Lösung in großen roten Kristallen von der Dichte $d_{30}^{40} = 1,821$ und dem Molarraum 204,98. Dieser Wert entspricht dem Molarraum des Doppelsulfats. Beim Aufbewahren des feingepulverten Salzes im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur tritt nur ein sehr geringer Wasserverlust ein. Bei 100° wird der Stoff wasserfrei (gef.: $\text{H}_2\text{O} = 28,80\%$; Ber.: $\text{H}_2\text{O} = 28,97\%$).

5. Mangan-Ammonium-fluoberyllat-6-Hydrat

Das einfache Mangansalz konnte nicht erhalten werden, aber das Doppelsalz kristallisiert leicht. Eine Lösung von reinem Mangano-fluoberyllat wurde hergestellt durch doppelte Zersetzung zwischen berechneten Mengen von Manganchlorid und Silberfluoberyllat. In der nach Entfernung des Silberchlorids erhaltenen Lösung wurde eine äquivalente Menge Ammoniumfluoberyllat aufgelöst. Beim Verdampfen der Flüssigkeit über Schwefelsäure bildeten sich Kristalle, die filtriert, mit sehr wenig Wasser gewaschen, dann in der gewöhnlichen Weise getrocknet und analysiert wurden.

Ber. f. $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \cdot \text{MnBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Be = 4,89%; Mn = 14,88%.
Gef. Be = 4,80%; Mn = 13,98%.

Das Doppelsalz kristallisiert in großen, durchsichtigen, roten Kristallen, die an der Luft allmählich ausblühen. Feingepulverte Kristalle verlieren etwa 4 Mol Wasser im Vakuum über Schwefelsäure und gehen dabei in das Dihydrat über. Das Hexahydrat hat die Dichte $d_{30}^{40} = 1,758$ und den Molarraum von 210,14.

6. Zink-Ammonium-fluoberyllat-6-Hydrat

Das Zinksalz wurde in derselben Weise dargestellt, wie das Mangansalz, indem man eine Lösung von Zinkfluoberyllat durch doppelte Umsetzung berechneter Mengen von Zinkchlorid und Silberfluoberyllat bereitete. Die Kristalle wurden filtriert und in der gewöhnlichen Weise getrocknet.

Ber. f. $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \cdot \text{ZnBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Be = 4,75%; Zn = 17,23%.
Gef. Be = 4,76—4,78%; Zn = 16,44%.

Das Doppelsalz schied sich aus der Mutterlauge in großen, farblosen, durchsichtigen Kristallen von der Dichte $d_{30}^{40} = 1,859$ und

dem Molarraum 204,21 ab. Die Dichte von Zink-Ammoniumsulfat ist $d^{20}_{40} = 1,932$ und der Molarraum beträgt 206,38. Die beiden Doppelsalze bilden Mischkristalle und sind isomorph. Das feingepulverte Salz verliert 6 Mol Wasser im Vakuum über Schwefelsäure. Gefundener Wasserverlust: 28,70%; berechnet für $6\text{H}_2\text{O}$: 28,47%. Das wasserfreie Salz zersetzt sich langsam beim Erhitzen auf 100°.

7. Cadmium-Ammonium-fluoberyllat-6-Hydrat

Während das reine Cadmiumsalz kaum in reinem Zustand zu erhalten war, kristallisiert das Doppelsalz besser. Es wurde hergestellt durch Kristallisation einer Lösung, die äquivalente Mengen von Cadmium- und Ammoniumfluoberyllat enthielt. Die Lösung von Cadmiumfluoberyllat gewann man durch doppelte Umsetzung zwischen berechneten Mengen von Cadmiumchlorid und Silberfluoberyllat. Das Doppelsalz kristallisierte nach wenigen Tagen aus einer sirupartigen Mutterlauge. Es wurde filtriert, mit wenigen Tropfen Wasser gewaschen und wie üblich, getrocknet.

Ber. f. $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \cdot \text{CdBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	Be = 4,23%;	Cd = 26,34%.
Gef.	Be = 4,01%;	Cd = 26,05%.

Das Salz kristallisiert in ziemlich großen, farblosen, durchsichtigen Kristallen, die mit Cadmium-Ammoniumsulfat Mischkristalle bilden.

8. Kupfer-Ammonium-fluoberyllat-6-Hydrat

Kupferfluoberyllat-5-Hydrat¹⁾ und Ammoniumfluoberyllat wurden in äquimolekularen Mengen in möglichst wenig Wasser bei Raumtemperatur gelöst; die Lösung filtrierte man und ließ sie nach Zusatz von einigen Tropfen Alkohol kristallisieren, was nach einiger Zeit eintrat. Man filtrierte die Kristalle und trocknete sie wie gewöhnlich.

Ber. f. $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \cdot \text{CuBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	Cu = 16,83%;	Be = 4,77%.
Gef.	Cu = 16,62%;	Be = 4,72%.

$d^{30}_{40} = 1,858$; Molarraum = 203,30. Diese Werte sind streng vergleichbar mit denen von Kupfer-Ammoniumsulfat. Über Schwefelsäure im gewöhnlichen Exsikkator tritt bei dem feingepulverten Salz nur ein sehr geringer Wasserverlust ein; aber im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure wird fast das ganze Wasser abgegeben. Gefundener Wasserverlust = 28,08%; ber. für $6\text{H}_2\text{O}$: 28,59%. Beim Erhitzen des Hydrats auf 100° geht mit dem Wasser auch etwas Fluorwasserstoff fort.

¹⁾ Darst. vgl. N. N. RAY, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 257.

9. Ferro-Ammonium-fluoberyllat-6-Hydrat

Zu einer schwachsauren Lösung von Ferrosalz (erhalten durch Auflösen von feinem Eisenpulver) wurde die äquivalente Menge Berylliumoxyd in der gerade ausreichenden Menge Fluorwasserstoffsäure zugesetzt und dem Gemisch eine Lösung der äquivalenten Menge Ammoniumfluoberyllat hinzugefügt. Nach Zusatz von einigen Tropfen Alkohol kühlte man die Lösung in Eis und erhielt hellgrüne Kristalle des Doppelsalzes. Nach dem Filtrieren wurden diese mit verdünntem Alkohol gewaschen und in der üblichen Weise getrocknet.

Ber. f. $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \cdot \text{FeBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Fe = 15,13%.
 Gef. Fe = 14,84% (als Ferroeisen).

Der Stoff ist sehr unbeständig, wird schnell an der Luft oxydiert und färbt sich dabei braun. Über Schwefelsäure im Exsikkator verliert das Salz langsam Wasser, aber die rasch eintretende Oxydation verhinderte die Bestimmung des Verlaufes der Entwässerung. Es besteht Analogie mit dem bekannten Ferro-Ammoniumsulfat (MOHR-sches Salz). Das Eisen kann bestimmt werden durch Zusatz von Borsäure zur schwefelsauren Lösung des Salzes und Titration mit Permanganatlösung.

C. Doppelsalze mit Kaliumfluoberyllat

10. Nickel-Kalium-fluoberyllat-6-Hydrat

Äquimolekulare Mengen von Kalium- und Nickelfluoberyllat wurden in Wasser durch Erhitzen aufgelöst und die Lösung auf dem Wasserbad langsam konzentriert. Es kristallisierten zwei oder drei Anschüsse von reinem Kaliumfluoberyllat aus. Nach Filtration konzentrierte man weiter, und bevor Kristallisation des reinen Kaliumsalzes eintrat, warf man einige kleine Kristalle von Nickel-Ammoniumsulfat-6-Hydrat in die Lösung, die man dann bedeckte und ohne Störung abkühlen ließ. Die Doppelsalzkristalle, die sich auf den Keimen der kleinen Kristalle abschieden, wurden sorgfältig gesammelt und getrocknet. Man fand, daß beim Kratzen der Gefäßwände reines Kaliumfluoberyllat auskristallisierte, woraus sich ergab, daß die Mutterlauge bei der Kristallisation des Doppelsalzes in bezug auf die Verbindung übersättigt war.

Ber. f. $\text{K}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Be = 4,34%; Ni = 14,14%.
 Gef. Be = 4,36%; Ni = 14,10%.

11. Kobalt-Kalium-fluoberyllat-6-Hydrat

Dies Doppelsalz wurde in derselben Weise wie das entsprechende Nickelsalz aus Kobaltfluoberyllat und Kaliumfluoberyllat in äqui-

valenten Mengen hergestellt. Es schieden sich immer anfänglich zwei bis drei Anschüsse von reinem Kaliumfluoberyllat aus, und dann kristallisierte das Doppelsalz aus einer an Kaliumsalz übersättigten Lösung. Die Bereitung des reinen Doppelsalzes ist sehr schwierig, und es mußten mehrere Versuche gemacht werden, bevor die reine Verbindung erhalten wurde.

Ber. f. $\text{K}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	Be = 4,34%
Gef.	Be = 4,37%

Die Verbindung ist isomorph mit dem entsprechenden Nickelkaliumdoppelsalz und mit Nickel-Ammoniumfluoberyllat. Kleine Kristalle dieser beiden Salze wachsen gleichförmig in einer Lösung, aus der das Doppelsalz auskristallisierte.

D. Doppelsalze mit Rubidiumfluoberyllat

12. Nickel-Rubidiumfluoberyllat-6-Hydrat

Nickel- und Rubidiumfluoberyllat wurden in äquimolekularen Mengen in möglichst wenig Wasser durch Erhitzen gelöst; die Lösung ließ man abkühlen. Das Doppelsalz kristallisierte leicht in blaugrünen, ziemlich großen Kristallen. Diese filtrierte man, wusch sie schnell mit einigen Tropfen Wasser und trocknete zwischen Filtrierpapier und schließlich an der Luft.

Ber. f. $\text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	Be = 3,55%	Ni = 11,56%
Gef.	Be = 3,55%	Ni = 11,77%

Herrn Dr. P. B. SARKAR möchte ich für seinen wertvollen Rat und Sir P. C. RÂY, sowie Herrn P. R. RÂY für ihr Interesse an dieser Untersuchung meinen besten Dank abstatten.

Calcutta (Indien), University College of Science and Technology; Departement of Inorganic Chemistry, The Research Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1932.

**Untersuchungen über Dynamik und Katalyse
der thermischen Bicarbonatzersetzung in wäßriger Lösung**

V. Mitteilung

**Der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zerfall im Kohlensäure-, Wasserstoff-
und Luftstrom**

Von R. STUMPER

Mit einer Figur im Text

Aus den gleichgewichtstheoretischen Betrachtungen und den reaktionskinetischen Untersuchungen von F. MEUNIER¹⁾ und vom Verfasser²⁾ folgt, daß für die Verschiebung der Kalk-Kohlensäuregleichgewichte im Sinne der CaCO_3 -Abscheidung hauptsächlich der Übergang des gelösten Kohlendioxyds in die Gasphase von Bedeutung ist. Die Geschwindigkeit, mit der beim Kochen das freie Kohlendioxyd aus der Lösung entweicht, ist, unter sonst gleichbleibenden Bedingungen (Temperatur, Bewegungszustand usw.) dem Partialdruck des CO_2 in der Gasphase proportional. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Bicarbonate hängt daher von diesem CO_2 -Partialdruck ab und man hat es in der Hand, den Bicarbonatzерfall durch Beeinflussung der Gasphase in gewünschtem Sinne zu verlangsamen oder zu beschleunigen. In welchem Maße dies für die gewählte Apparatur möglich ist, soll durch nachstehende Versuche klargestellt werden. Gleichzeitig werden wir einen weiteren Einblick in den Mechanismus der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung und einen ersten Hinweis auf die Deutung der Katalyse dieses komplexen Vorgangs³⁾ erhalten.

Zu diesen Versuchen diene dieselbe Anordnung wie früher, mit dem Unterschied, daß durch den Rückflußkühler ein dünnes Glasrohr bis in den Zersetzungskolben tauchte, durch das ein dauernder, lebhafter Kohlendioxyd-, Luft- oder Wasserstoffstrom strich. Das überschüssige Gas entwich durch den Rückflußkühler.

Infolge der Verengung des Querschnitts des inneren Kühlerrohrs konnte möglicherweise eine Abänderung der Versuchsbedingungen und

¹⁾ F. MEUNIER, *Chimie et Industrie* **25**, Sonder-Nr. 3 (1931), 515.

²⁾ R. STUMPER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **202** (1931), 227.

³⁾ R. STUMPER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **204** (1932), 365.

damit der Zersetzungsgeschwindigkeit eintreten. Die Nachprüfung ergab keinen derartigen Einfluß bei den 0,0025 und 0,005 n- $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen, jedoch eine Verringerung der Zerfallsgeschwindigkeit bei der 0,010 n-Lösung. Die neue bimolekulare Geschwindigkeitskonstante betrug 0,1100 gegenüber früher 0,1414. Es wurden zwei Versuchsserien durchgeführt und zwar einmal, indem das Gas in den Dampf-raum (rund 30 mm über den Flüssigkeitsspiegel) und das andere Mal in die Lösung selbst eingeleitet wurde. Vor dem Beginn jedes Siedeversuchs durchstrich der Gasstrom 1 Minute lang die Apparatur.

Versuchsergebnisse

Fig. 1 veranschaulicht die Versuchsergebnisse. In die Teilbilder wurden die HCO_3' -Zeitkurven der Versuche im CO_2 - und im H_2 -Strom

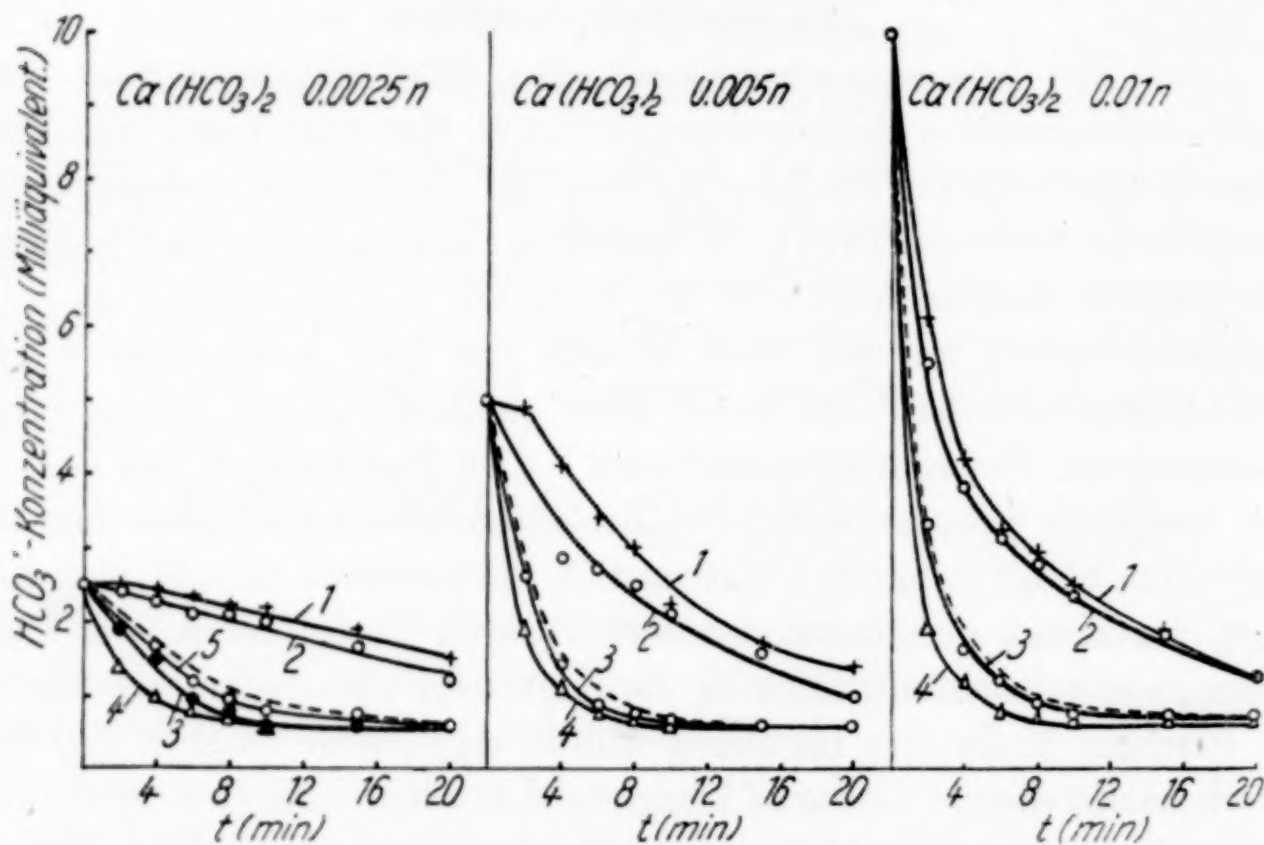


Fig. 1. Zersetzung von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in verschiedenen Gasströmen (Vergleichskurve gestrichelt)

- Kurve 1: CO_2 -Strom in Lösung eingeleitet
- „ 2: CO_2 -Strom in Gasraum eingeleitet
- „ 3: H_2 -Strom in Lösung eingeleitet
- „ 4: H_2 -Strom in Gasraum eingeleitet
- „ 5: Luftstrom in Gasraum eingeleitet

ingezeichnet. Die Zersetzungskurven im Luftstrom fallen in die Nähe der HCO_3' -Zeitlinien im H_2 -Strom, weshalb auf ihre Wiedergabe verzichtet wurde. Bloß auf dem Teilbild der 0,0025 n-Lösung ist die Zersetzungskurve im Luftstrom (in Gasraum eingeleitet) eingezeichnet. Tabelle 1 enthält die aus den erhaltenen HCO_3' -Werten errechneten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 1
Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten.

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung	Vergl.-versuch ohne Gasstrom	CO ₂ -Strom		Luftstrom		Wasserstoffstrom	
		a) in Gasraum	b) in Lösung	a) in Gasraum	b) in Lösung	a) in Gasraum	b) in Lösung
0,0025 n	0,0527	0,0109	0,0080	0,0569	0,1448	0,0857	0,1470
0,05 n	0,1079	0,0294	0,0164	0,1126	0,1817	0,1214	0,1703
0,01 n	0,1100	0,0364	0,0326	0,1262	0,1700	0,1212	0,1854

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden bis zum ersten Auftreten der jeweiligen Endkonzentration berechnet und dann gemittelt. Bei den Versuchen im CO₂-Strom trat eine merkliche Verlangsamung der Zersetzung auf, so daß bei der 0,0025 n-Lösung, durch die ein CO₂-Strom strich, nach 2 Minuten Siedezeit noch keine Zersetzung eingetreten war. In diesem Falle sind die Geschwindigkeitskonstanten erst von der 2. Minute an berechnet worden. Bei der Berechnung der Konstanten war auffällig, daß im allgemeinen die Versuche im (CO₂-freien) Luft- und im H₂-Strom eine bessere Übereinstimmung der *K*-Werte ergab, als bei den Versuchen ohne Gasdurchfluß und im CO₂-Strom.

Um den Einfluß des Gasstromes auf die Geschwindigkeit des HCO₃'-Zerfalls zahlenmäßig zu erfassen, wurden, wie bei den Versuchen über die Katalyse dieser Reaktion, aus den *K*-Werten der Hemmungsgrad *H* für den CO₂-Strom und der Beschleunigungsgrad *B* für den Luft- und den H₂-Strom berechnet. Als Vergleichswert diente die mittlere Geschwindigkeitskonstante der unbehandelten $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen (zweite Vertikalreihe der Tabelle 1). Die erhaltenen Beschleunigungs- und Hemmungsgrade sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2
Beschleunigungsgrad und Hemmungsgrad

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung	CO ₂ -Strom		Luftstrom		H ₂ -Strom	
	a) in Gasraum <i>H</i> =	b) in Lösung <i>H</i> =	a) in Gasraum <i>B</i> =	b) in Lösung <i>B</i> =	a) in Gasraum <i>B</i> =	b) in Lösung <i>B</i> =
0,0025 n	79,4	85,5	7,9	175	62,6	183
0,005 n	72,0	84,8	4,4	68,5	12,6	67,2
0,010 n	66,0	66,8	14,7	54,5	10,2	68,5

Das Einleiten eines CO₂-Stromes in den Zersetzungskolben ruft eine sehr starke Verlangsamung des Bicarbonatzerfalls hervor, wobei

das Einleiten des Kohlendioxyds in die Lösung nur eine verhältnismäßig wenig stärkere Abbremsung hervorruft als das Einleiten in den Gasraum. Der zerfallshemmende Einfluß des CO_2 -Stromes nimmt mit steigender Konzentration der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung ab.

Das Einleiten eines Luftstromes in den Gasraum der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen bewirkt nur eine geringe Steigerung der Zerfallsgeschwindigkeit, ein Beweis, daß bei den Versuchen ohne Gasstrom das bei der Bicarbonatzersetzung freiwerdende Kohlendioxyd bereits ziemlich rasch und vollständig entfernt wird. Das Einleiten des Luftstromes in die Lösung selbst beschleunigt dagegen in starkem Maße den Zerfall, wobei ebenfalls diese Wirkung mit steigender $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Konzentration abnimmt.

Der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zerfall im Wasserstoffstrom verläuft im allgemeinen viel schneller als im Luftstrom, was vermutlich mit der höheren Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zusammenhängt.

Zur Ermittlung der Schlüsse, die die obigen Versuche auf den Zerfallsmechanismus zu ziehen gestatten, wurde die Reaktionsordnung n nach dem Halbzeitverfahren berechnet. Die Zerfallshalbzeiten wurden graphisch ermittelt.

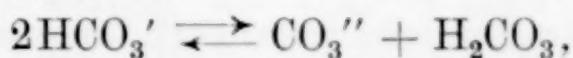
Die Ergebnisse sind auf Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Anfangskonzentrat.		Vergleichsversuch			CO_2 -Strom					
(Milliäquivalent)		Halbzeit		n	a) in Gasraum			b) in Lösung		
					Halbzeit		n	Halbzeit		n
a_1	a_2	t_1	t_2		t_1	t_2		t_1	t_2	
		in Min.			in Min.			in Min.		
2,5	5,0	6,8	2,4	2,51	19,5	8,0	2,29	27	10,5	2,36
5,0	10,0	2,4	1,2	2,00	8,0	2,5	2,67	10,5	3,0	2,81
Mittlere Reaktionsordnung		$n =$		2,25	$n =$		2,48	$n =$		2,58

Es folgt aus dieser Zusammenstellung, daß die Reaktionsordnung um so mehr dem bimolekularen Schema zustrebt, je schneller das Kohlendioxyd aus der Gasphase und damit aus der Lösung entfernt wird. Die Versuche im CO_2 -Strom ergaben eine Reaktionsordnung, die zwischen 2 und 3 liegt, was somit den komplexen Charakter des $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zerfalls in diesem Fall darlegt. Die Zersetzung ohne Gasstrom ergibt eine Reaktionsordnung von 2,25, die zwar niedriger als im CO_2 -Strom, aber noch höher als der Idealwert $n = 2,0$ ausfällt. Im Luftstrom nähert sich die Reaktionsordnung weiter dem Wert 2,

den sie im Wasserstoffstrom vollends erreicht. Bei beschleunigter Entfernung des Kohlendioxyds aus der Gasphase isolieren wir somit die bimolekulare Ionenreaktion:



deren grundlegende geschwindigkeitsbestimmende Rolle damit sinnfälliger wird. Ohne CO_2 -freien Gasstrom sind dementsprechend die Versuchsbedingungen noch unrein. Bei diesen Versuchen fällt auf, daß die Rolle des CO_2 -Partialdrucks bzw. der CO_2 -Entweichung sich nicht, wie zu erwarten ist, in einem Zustreben der Zerfallsordnung nach dem monomolekularen Schema reiner Diffusionsvorgänge äußert, sondern im Gegenteil in dem Zustreben nach einem höheren, komplexeren Reaktionsschema.

Hinsichtlich der Katalyse des $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zerfalls folgt aus den vorstehenden Versuchen, daß sie zum Teil auf die veränderten Siedebedingungen und die dadurch bedingten Veränderungen der CO_2 -Entweichung zurückzuführen ist, wobei verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften der Zusätze von Bedeutung sein dürften, z. B. Einfluß auf Siedegeschwindigkeit, auf Größe und Anzahl der Dampfblasen, Oberflächenbeschaffenheit, Adsorptionsvermögen (für CO_2), Benetzbarkeit usw. Auf Grund vorstehender Ergebnisse ist zu

Tabelle 3

ung	Luftstrom						H_2 -Strom					
	a) in Gasraum			b) in Lösung			a) in Gasraum			b) in Lösung		
	Halbzeit		n	Halbzeit		n	Halbzeit		n	Halbzeit		n
	t_1	t_2		t_1	t_2		t_1	t_2		t_1	t_2	
n	in Min.			in Min.			in Min.			in Min.		
2,36	6,0	2,4	2,36	2,6	1,2	2,11	4,8	2,2	2,13	2,4	1,2	2,0
2,81	2,4	1,2	2,00	1,2	0,6	2,00	2,2	1,2	1,88	1,2	0,6	2,0
2,58	n =		2,18	n =		2,05	n =		2,00	n =		2,00

erwarten, daß die künstliche Abbremsung der CO_2 -Entweichung durch geeignete Mittel eine entsprechende Verminderung der Zerfallsgeschwindigkeit, verbunden mit einer entsprechenden Erhöhung der nach dem Halbzeitverfahren berechneten Reaktionsordnung zur Folge haben muß. Es wurde deshalb versucht, die CO_2 -Entweichung aus der siedenden $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung durch Übersichten einer Paraffinöldecke abzubremsen. Zu je 100 cm^3 Lösung wurden 40 cm^3 Paraffinöl zugegeben; die derart gebildete Bremsdecke war 10 mm dick. Infolge dieser Isolierschicht erhöhte sich die Siedetemperatur von 100°C auf

103,5°, so daß die gefundenen Zerfallsgeschwindigkeiten nicht unmittelbar mit den bei 100° gefundenen Geschwindigkeitskonstanten zu vergleichen sind. Trotz dieser Temperaturerhöhung verlief der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zerfall unter der Paraffindecke wesentlich langsamer als ohne Bremschicht. Tabelle 4 enthält die mittleren bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 4
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zerfall unter Paraffin

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	Bimolekulare Zerfallskonstante	
	ohne Paraffindecke (100°)	mit Paraffindecke (103,5°)
0,0025 n	0,0527	0,0381
0,005 n	0,1079	0,0561
0,010 n	0,1414	0,0808

In Tabelle 5 sind die aus den graphisch ermittelten Halbzersetzungszeiten berechneten Reaktionsordnungen angegeben.

Tabelle 5
Reaktionsanordnung bei verlangsamer CO_2 -Entweichung

Anfangskonzentration der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung (milliäquiv.)		Halbzeit (Minuten)		Reaktionsordnung n
a_1	a_2	t_1	t_2	
2,5	5	9,2	4	2,21
5,0	10	4	1	3,00

Mittlere Reaktionsordnung $n = 2,60$

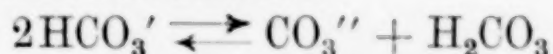
Die Versuche bei verlangsamer CO_2 -Entweichung bestätigen, wie man sieht, unsere Erwartungen sowohl hinsichtlich der Verringerung der Zerfallsgeschwindigkeit, wie hinsichtlich der Erhöhung der Reaktionsordnung.

Zusammenfassung

1. Die Bicarbonatzersetzung in siedenden $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen wird durch Einleiten von CO_2 abgebremst, durch Einleiten von Luft oder Wasserstoff dagegen beschleunigt. Werden diese Gase in die Lösung selbst eingeleitet, so ist diese Wirkung stärker als wenn man sie in den Gasraum einführt. Durch diese Versuche tritt die Rolle des Partialdrucks bzw. der ihm proportionalen CO_2 -Entweichungsgeschwindigkeit auf den $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zerfall sinnfällig hervor.

2. Je schneller die CO_2 -Entweichung, desto mehr strebt die Reaktionsordnung dem bimolekularen Schema zu, das beim Durchleiten von CO_2 -freier Luft durch die siedende Lösung und beim Einleiten

von Wasserstoff in den Gasraum und in die Lösung erreicht wird. In diesen Fällen ist die Ionenreaktion:



der einzige geschwindigkeitsbestimmende Vorgang des $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zerfalls.

3. Die Abbremsung der CO_2 -Entweichung durch eine Paraffindecke ruft erwartungsgemäß eine Verringerung der Zerfallsgeschwindigkeit und eine Erhöhung der Reaktionsordnung hervor. Die Feststellung, daß bei verringerter Abgabe der CO_2 aus den siedenden $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen der Bicarbonatzzerfall dem trimolekularen Reaktionsschema zustrebt, ist noch nicht geklärt.

4. Für die Deutung der in der IV. Mitteilung dargelegten katalytischen Wirkungen von molekular-, kolloid- und grobdispersen Zusätzen geben die vorstehenden Versuche den Hinweis auf den wichtigen Einfluß der physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Zusätze auf die CO_2 -Entweichung (d. h. Beeinflussung der Siedebedingungen).

Esch-Belval (Luxemburg), *Chemisch-metallographische Versuchsanstalt der Hütte Rothe Erde.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1932.

Die Kristallisationsfläche unterkühlter Flüssigkeiten

Von H. ELSNER VON GRONOW und W. WEYL

Mit einer Figur im Text

Da die Kurve des spontanen Kristallisationsvermögens, KZ , und der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit, KG , bei verschiedenen Unterkühlungen Δt ihre Maxima besitzen, so muß sich eine Unterkühlung angeben lassen, bei der die Menge des in der Zeiteinheit Auskristallisierten auch ein Maximum besitzt. Diese Temperatur liegt zwischen denen des KG - und KZ -Maximums. Im folgenden wird gezeigt, wie man aus der KZ - und aus der KG -Kurve die zugehörigen ausgeschiedenen Kristallmengen ermitteln kann.

In der Praxis der Glashütten handelt es sich darum, das Glas bei schneller Durchschreitung des Temperaturbereichs zu kühlen, in dem die Menge des Entglasten am größten ist. Diese pro Zeiteinheit ausgeschiedene Menge Kristallphase besitzt sicher kein Maximum bei der Temperatur des KG -Maximums; bei der Temperatur des KZ -Maximums ist die KG so gering, daß nennenswerte Kristallmengen nicht zur Ausscheidung kommen.

Die Berechnung der ausgeschiedenen Mengen

Die Zahl der Kerne pro Volumen- und Zeiteinheit einer unterkühlten Schmelze von konstanter Temperatur sei ν . Sie werden innerhalb 1 Minute zu ν -Sphärolithen vom Radius $KG = r$ anwachsen mit dem Volumen

$$V_{Kr} = \nu \cdot \frac{4}{3} \pi r^3.$$

Während dieses Wachstums der in der ersten Minute gebildeten Kerne haben sich ν neue Kerne gebildet, die nach Ablauf der dritten Minute ebenfalls das Volumen $\nu \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$ bilden. In dieser Zeit haben sich aber die in der ersten Minute gebildeten Kerne so vergrößert, daß ihr Radius nunmehr $2r$ beträgt. Das kristallisierte Gesamtvolumen ist somit

$$V_{Kr} = \nu \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 + \nu \cdot \frac{4}{3} \pi (2r)^3 + \dots$$

Durch Integration dieser Einzelglieder von der Zeit $z = 0$ bis zur Zeit z erhält man als kristallisiertes Gesamtvolumen

$$V_{Kr} = \frac{\pi}{3} v \cdot r^3 \cdot z^4. \quad (1)$$

Diese Formel gilt, so lange das Kristallisierte ein kleiner Bruchteil des ursprünglichen Glasvolumens ist. Sind merkliche Mengen des Glases aufgezehrt, so werden sich in der Zeiteinheit nicht mehr v neue Kerne bilden können, sondern nur noch eine geringere Zahl. Nach der z -ten Minute beträgt die Kernzahl nur noch $v (1 - v r^3 z^4)$. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur geht Gleichung (1) in guter Annäherung über in

$$V_{Kr} = v \left(1 - \frac{v}{4} r^3 z^4 \right) r^3 z^4. \quad (2)$$

Die Kristallisationsfläche

Die mit Gleichung (1) und (2) zu berechnende Abhängigkeit des Kristallisierten von Expositionszeit und Unterkühlung wird in Fig. 1 dargestellt durch die Kurvenschar AA' , BB' , CC' , DD' .

Verbindet man die gleichen ausgeschiedenen Mengen bei verschiedenen Unterkühlungen zugehörigen Punkten, so erhält man in den Δt - z -Schnitten Kurven, die die Abhängigkeit der zur Ausscheidung der betreffenden Menge nötigen Zeit als Funktion der Unterkühlung darstellen (z. B. $ABCD$ in

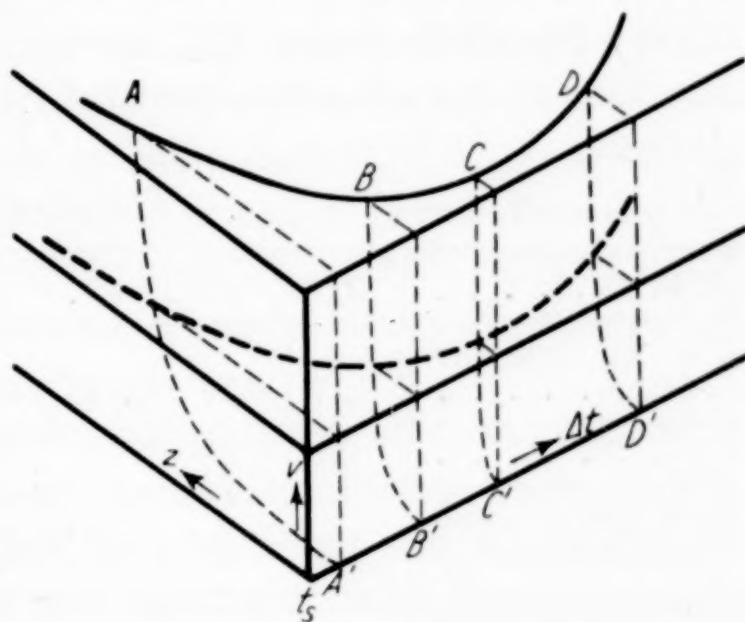


Fig. 1.

Fig. 1). Das Minimum dieser Kurve liegt bei der Unterkühlung, bei der r und v die für die Kristallisation günstigsten Werte besitzen.

Die räumliche Behinderung sich ausscheidender Kristalle

Experimentell läßt sich die Korrektur wegen der räumlichen Behinderung sich ausscheidender Kristalle erfassen, wenn man den Kristallisationsvorgang sich in einem Dilatometer abspielen läßt. Läßt man in einem Dilatometer isotherm eine unterkühlte Flüssigkeit kristallisieren, so ist die Volumenabnahme proportional der auskristallisierten Menge. Bei Flüssigkeiten von geringer Viskosität wird die ursprünglich regellose Verteilung der Kristallisationszentren durch

das Zubodensinken der Sphärolithe beseitigt, wodurch eine vorzeitige gegenseitige Wachstumsbehinderung eintritt.

Ist die Viskosität der im Dilatometer kristallisierenden Flüssigkeit hinreichend groß, um eine merkliche Verschiebung der Sphärolithe zu verhindern, so wird man die kristallisierten Mengen nach Gleichung (1) und (2) berechnen können.

Beispiel zur Ermittlung der Temperatur, bei der sich am meisten ausscheidet

Für das Pipingglas (Piperin, Schmelzpunkt 129° ; t_g 4°) sind in der folgenden Tabelle für verschiedene Unterkühlungen die Werte für die KG angegeben und für die Kernzahl ν , die folgender Gleichung¹⁾ gehorcht:

$$\log \nu = -7 \frac{100}{\Delta t} + 15.$$

In der Tabelle ist ferner das nach 5 Minuten Auskristallisierte in Prozenten des ursprünglich vorhandenen Glases angegeben, mit Gleichung (1) berechnet, sowie die mit Gleichung (2) berechneten Zeiten, innerhalb deren 25% auskristallisiert sind. Isotherm kann man dieses Glas am schnellsten bei einer Unterkühlung von 55° entglasen.

Tabelle 1

Δt in $^{\circ}$	27	40	45	50	53	55	58	62
KG in mm pro Minute.	0,17	0,16	0,125	0,09	0,065	0,05	0,03	0,016
ν	0	0	0	10	62	186	850	5100
In 5 Minuten auskristallis. in % .	0	0	0	0,48	1,11	1,52	1,50	1,38
25% sind auskrist. in Minuten . .	—	—	—	13,9	11,3	10,4	10,5	10,7

¹⁾ G. TAMMANN u. H. ELSNER v. GRONOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 58.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. April 1932.

Die Bildung schwer löslicher Calciumphosphate aus wäßriger Lösung und die Beziehungen dieser Phosphate zur Apatitgruppe

Von G. TRÖMEL und H. MÖLLER

Mit 2 Figuren im Text

Bei der großen Bedeutung der schwer löslichen Calciumphosphate sind die Reaktionen, die zu ihrer Bildung führen, häufig eingehend untersucht worden. Trotzdem ist es bisher nicht gelungen, über die grundlegende Frage Klarheit zu gewinnen, welche Verbindungen überhaupt gebildet werden können.

Die bisherigen Arbeiten, über die hier keine vollständige Übersicht gegeben werden kann, beschäftigen sich teils mit den Gleichgewichten in dem vollständigen System $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, teils mit spezielleren Fragen, wie der Bildung und den Eigenschaften der besonders interessierenden Verbindung $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, deren Bildung dabei lediglich auf Grund des dreibasischen Charakters der Phosphorsäure H_3PO_4 vorausgesetzt wird.

Die angewandten Untersuchungsverfahren sind in fast allen Fällen die gleichen. Aus Analysen sowohl des Bodenkörpers als der Lösung wurde das Verhältnis $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ bestimmt und daraus auf die Natur der auftretenden Phasen und die abgelaufenen Reaktionen geschlossen. Die meist sehr feine Verteilung, zuweilen sogar kolloidale Natur der Fällungsprodukte und die Mitwirkung hydrolytischer Vorgänge sowie die dadurch verursachte langsame Einstellung der Gleichgewichte, bringen es aber mit sich, daß es schwierig ist, selbst bei größter Sorgfalt sichere Erkenntnisse auf diese Befunde zu begründen. Infolgedessen stehen sich die verschiedensten Anschauungen gegenüber.

Um zu einer Klärung der widerspruchsvollen Sachlage beizutragen, ist es angebracht, zunächst die Frage zu entscheiden, mit welcher Verbindung man es bei der gemeinhin als Tricalciumphosphat $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ bezeichneten Fällung zu tun hat, da derartige Produkte für viele Untersuchungen als Ausgangsstoff verwendet worden sind und die

verschiedentlich beobachteten Schwankungen der Zusammensetzung und Unstimmigkeiten anzeigen.

Nach den bisher von H. BASSETT¹⁾ vertretenen Anschauungen könnte es sich neben $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ um das Tetracalciumphosphat $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ und um einen dem Apatit entsprechend zusammengesetzten Körper $3(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8) \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. $3(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8) \cdot \text{CaO}$ handeln. CAMERON und seine Mitarbeiter²⁾ und H. DANNEEL und K. W. FRÖHLICH³⁾ sind dagegen der Ansicht, daß weitgehend feste Lösungen auftreten, wobei als Endglieder entweder CaHPO_4 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_8)_2$ und $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ angenommen werden. Ein Teil dieser Verbindungen ist dabei nur auf Vermutungen begründet.

Hinsichtlich des Triphosphats $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ nimmt BASSETT an, daß diese Verbindung zumindest nur sehr schlecht gekennzeichnet ist. Er vermutet daher, daß noch niemand wirklich tertiäres Phosphat zur Verfügung gehabt habe. DANNEEL und FRÖHLICH gehen sogar noch über diese Anschauung hinaus und stellen fest, daß die sonst allgemein angenommene Bildung des Triphosphats keinesweges bewiesen sei. Sie beschreiben zwar ein Verfahren, bei dem es gelingt, Präparate mit dem molekularen Verhältnis $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ nahe bei 3,0 herzustellen, betonen aber, daß sie keinen Anspruch erheben, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ dargestellt zu haben. Sie sind vielmehr der Meinung, daß diese Verbindung überhaupt nicht zu erhalten sei.

Die geschilderte Sachlage zwingt zu der Erkenntnis, daß es aussichtslos ist, mit den bisherigen Untersuchungsverfahren eine Klärung herbeizuführen. Solange es nicht gelingt, die in Frage kommenden Verbindungen eindeutig zu kennzeichnen, ist es auch nicht möglich, sichere Schlüsse in irgendeiner Hinsicht zu ziehen.

Untersuchungen über die Calciumphosphate, die von ganz anderen Gesichtspunkten ausgingen⁴⁾, haben eine Anzahl von Tatsachen erbracht, die auch für die hier behandelten Fragen wichtig sind und durch die eine bessere Erkenntnis der vorliegenden Zusammenhänge erreicht ist.

¹⁾ H. BASSETT, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 34, 49; **54** (1908), 1; Journ. chem. Soc. London **111** (1917), 620.

²⁾ CAMERON u. HURST, Journ. Am. chem. Soc. **26** (1904), 885; CAMERON u. SEIDELL, Journ. Am. chem. Soc. **27** (1905), 1503; CAMERON u. BELL, Journ. Am. chem. Soc. **27** (1905), 1512.

³⁾ H. DANNEEL u. K. W. FRÖHLICH, Z. anorg. u. allg. Chem. **188** (1930), 15; Z. Elektrochem. **36** (1930), 302.

⁴⁾ G. TRÖMEL, Z. phys. Chem. **158** (1932), 422; Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, **14** (1932), Abh. 198.

Als Vorarbeit für die Bestimmung des ternären Systems $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, das als Grundlage für die technischen Phosphatschlacken und besonders für die Thomasschlacken wichtig ist, sind die Schmelzgleichgewichte im binären System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ untersucht worden. Die dabei gewonnenen Anschauungen über die Gleichgewichte sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Wichtig ist vor allem, daß hierbei im Gegensatz zu dem Verhalten in wäßrigen Lösungen die Verbindung $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ sehr deutlich hervor-

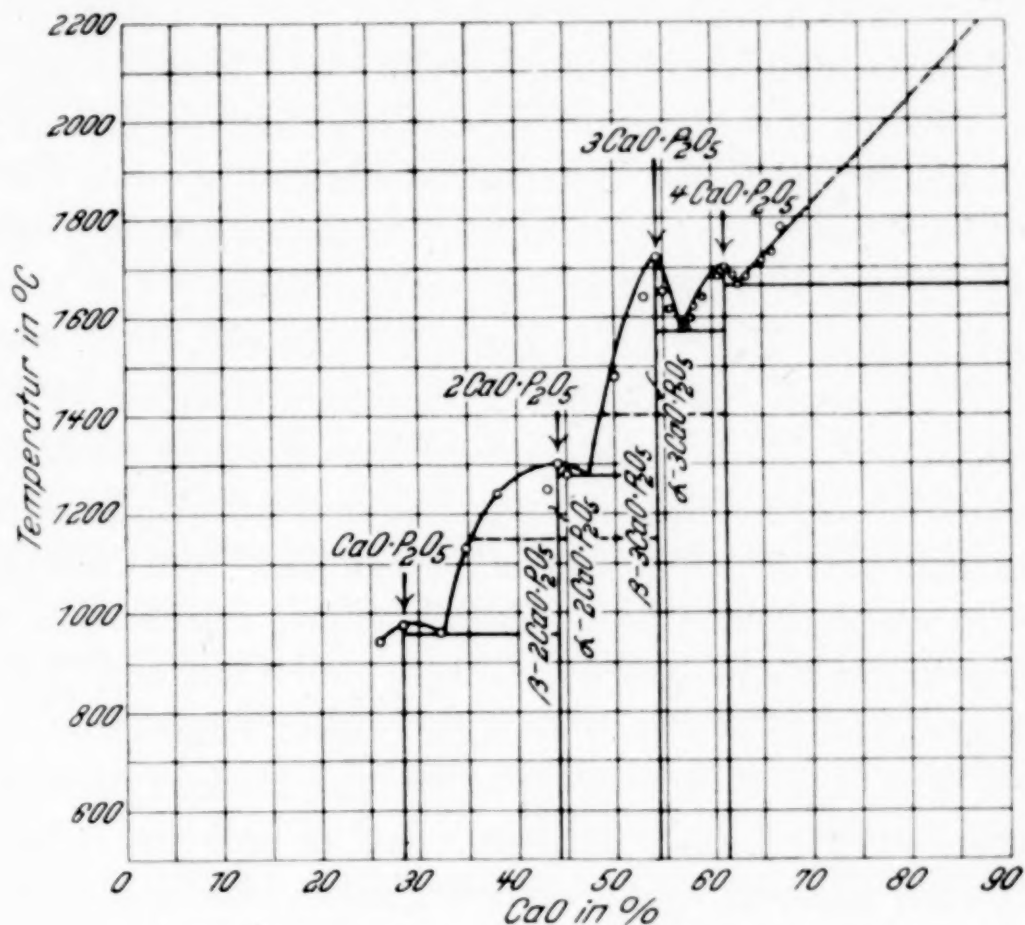


Fig. 1. Zustandsbild des Systems $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$.

tritt. Weiter ist bedeutsam, daß es gelungen ist, die Bildung des oft vermuteten Tetraphosphats $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ sicher nachzuweisen.

Bei den Schmelzen, die kalkreicher sind als das Triphosphat und besonders bei dem Tetraphosphat trat außerdem die Bildung eines Hydroxylapatits $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ hinzu, die bei 1050—1100 $^{\circ}$ durch Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit vor sich geht. Diese Eigenschaft des Tetraphosphats macht es unwahrscheinlich, daß diese Verbindung für die Vorgänge in Lösungen von Bedeutung ist. Es ist vielmehr anzunehmen, daß sie unter solchen Bedingungen, falls eine primäre Bildung eintreten sollte, rasch umgewandelt, bzw. zersetzt würde.

Auf diese Weise ist es also gelungen, die Verbindungen, die auch für die hier behandelten Fragen wichtig sind, das Tricalciumphosphat und den Hydroxylapatit, rein darzustellen und zu kennzeichnen. Die

aufgestellte Forderung nach einem geeigneteren Untersuchungsverfahren, als es die bisher benutzten analytischen Methoden in diesem Fall sein können, kann daraufhin erfüllt werden. Wir verwenden zur Kennzeichnung der auftretenden Calciumphosphate das nach der Pulvermethode hergestellte Röntgendiagramm. Die Aufnahmen wurden mit Kupfer-K-Strahlung in zylindrischen Kammern von 28,5 mm Radius durchgeführt. Die dabei im Präparat angeregte Calcium-K-Strahlung wurde durch Bedeckung des Films mit Aluminiumfolie von 25 μ Dicke zurückgehalten. Wir erhielten so von den in Frage kommenden Verbindungen sehr klare Diagramme, die bezüglich Linienlage und Intensitätsverteilung für die einzelnen Verbindungen charakteristische Unterschiede zeigen, so daß die Identifizierung einer Kristallart durch das Röntgendiagramm mit vollkommener Sicherheit vorgenommen werden kann.

Zuerst wurden Untersuchungen an mehreren, von der Firma E. Merck, Darmstadt, gelieferten „Tricalciumphosphat“-Präparaten p. a. durchgeführt. Nach Angaben der Firma geschah die Herstellung durch Reaktion von Natriumphosphatlösung mit Calciumnitratlösung bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak. Die Fällung wurde bei 40–50° vorgenommen und beim Trocknen wurde etwa 800° erreicht. Die Aufnahmen ergaben, daß eine Probe mit 46,3% P_2O_5 und 0,65% Glühverlust (900–950°) β - $Ca_3P_2O_8$ war. Eine andere dagegen mit 44,2% P_2O_5 und 2,48% Glühverlust war Hydroxylapatit, wobei Verbreiterungen der Linien anzeigen, daß es sich um sehr geringe Teilchengrößen handelt. Zwei weitere Proben erwiesen sich als Gemenge mit überwiegend β - $Ca_3P_2O_8$ und eine andere wieder als Apatit.

Dieser Befund legte nahe, daß vielleicht geringfügig erscheinende Änderungen in den Fällungsbedingungen für dieses Auftreten verschiedener Calciumphosphate verantwortlich sein könnten. Es wurde daher eine Anzahl von Fällungen nach dem beschriebenen Verfahren unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß die beobachteten Unterschiede von der Höhe der zum Trocknen angewandten Temperatur abhingen. Andere Möglichkeiten zur Fällung schwer löslicher Calciumphosphate wurden nicht berücksichtigt, weil es uns richtiger erscheint, zunächst in einem Einzelfall zu möglicher Klärung zu kommen. Wir halten es z. B. für nicht unmöglich, daß die Art der Fällungsprodukte von der Anwesenheit des überschüssigen Ammoniaks abhängen kann.

Aus den von den Fällungsprodukten erhaltenen Röntgenbildern müssen wir schließen, daß unter diesen Bedingungen immer eine

Kristallart mit Apatitstruktur ausfällt. Die schon erwähnte geringe Teilchengröße der Niederschläge macht sich an den Aufnahmen bemerkbar. Die Linien der bei 110° getrockneten Proben sind sehr unscharf und nur an den Stellen der starken Apatitlinien sind Intensitätsmaxima zu erkennen. Diese sind aber genügend deutlich, um sicher zu sein, daß Apatitstruktur vorliegt.

Um schärfere Aufnahmen zu erreichen, wurden die Niederschläge bei steigenden Temperaturen je 1 Stunde behandelt. Dabei zeigte sich, daß bis etwa 600° ein Apatit vorliegt. Die Aufnahmen werden mit steigender Temperatur allmählich besser, erreichen aber nicht ganz die Schärfe derjenigen von Schmelzprodukten. Bei noch höheren Temperaturen bis über 900° treten dann Unterschiede auf. Bei einem Teil der Niederschläge werden sehr scharfe Apatitdiagramme erhalten (Fig. 2f), die vollkommen mit denen eines Hydroxylapatits (Fig. 2e) übereinstimmen, der aus einer Schmelze durch Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit bei 1050—1100° erhalten worden ist.¹⁾ Bei einem anderen Teil dagegen tritt jetzt das gänzlich verschiedene Diagramm des β -Ca₃P₂O₈ auf (Fig. 2a und 2b). In vielen Fällen wird nicht reines Triphosphat erhalten, sondern Gemische mit Hydroxylapatit, in denen jedoch Triphosphat stark überwiegt (Fig. 2c).

Nachträgliche Glühbehandlung der Merck'schen Präparate hatte gleiche Wirkung. Diejenigen, die im Anlieferungszustand schon Tricalciumphosphat waren, zeigten keine Änderung. Dagegen gingen die Apatite in β -Ca₃P₂O₈ über. Die anfänglich beobachteten Unterschiede sind also eine Folge der nicht gleichmäßig ausgeführten Glühbehandlung. Als neuer Befund tritt jetzt aber hinzu, daß es uns gelang, durch Fällen Apatitpräparate zu erhalten, die den Übergang in das Tricalciumphosphat nicht zeigen, sondern vollkommen beständig sind. Sie verhalten sich so, wie man es nach den Erfahrungen erwarten muß, die über Bildung und Beständigkeit des Hydroxylapatits an einem aus der Schmelze erstarrten Gemisch früher gemacht worden waren.

In diesem experimentellen Befund stimmen wir in vieler Beziehung mit S. B. HENDRICKS und seinen Mitarbeitern²⁾ überein, deren Untersuchungen uns eben bei Fertigstellung dieser Veröffentlichung bekannt werden. HENDRICKS und Mitarbeiter deuten ihren Befund so, daß bei diesen schwer löslichen Phosphaten zwei Kristallarten vor-

¹⁾ G. TRÖMEL, l. c.

²⁾ S. B. HENDRICKS, W. L. HILL, K. D. JACOB, M. E. JEFFERSON, Ind. Eng. Chem. **23** (1931), 1413; S. B. HENDRICKS, M. E. JEFFERSON, V. M. MOSLEY, Z. Kristallogr. **81** (1932), 352.

liegen sollen, Hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ und Tricalciumphosphathydrat $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$, die durch ihr Verhalten beim Glühen bei 900° sich so unterscheiden, daß aus Hydroxylapatit Oxyapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ und aus Tricalciumphosphathydrat wasserfreies Tricalciumphosphat $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ entsteht. Die Röntgendiagramme von Hydroxylapatit, Oxyapatit und Tricalciumphosphathydrat sollen unter sich und mit dem des Fluorapatits sehr nahe übereinstimmen. Diesen drei Kristallarten wird deshalb Apatitstruktur zugeschrieben. Das wasserfreie Triphosphat hat dagegen eine eigene Struktur, wie an dem gänzlich verschiedenen Diagramm erkenntlich wird.

Gegen diese Deutung bestehen nun sehr schwerwiegende Bedenken. In den früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, daß ein Oxyapatit in Wahrheit nicht besteht. Nachdem dort gezeigt worden war, wie beständig der Hydroxylapatit bei hohen Temperaturen ist — er bildet sich sogar aus geschmolzenen Gemischen von Tri- und Tetraphosphat bei etwa 1100° durch Wasseraufnahme —, ist es sicher, daß er durch Glühen bei 900° nicht durch Entwässerung zerstört werden kann. Die von HENDRICKS als Oxyapatit bezeichnete Kristallart ist also in Wirklichkeit ebenfalls Hydroxylapatit. Die von uns gefundene ausgezeichnete Übereinstimmung, die bis in die kleinsten Einzelheiten der sehr klaren Diagramme geht (Fig. 2e und 2f), gibt nochmals einen sicheren experimentellen Beweis dafür, daß die auf so verschiedenem Wege dargestellten Hydroxylapatite identisch sind.

Bei den früheren Überlegungen war weiterhin schon gezeigt worden, daß es vom kristallbaulichen Standpunkt aus als sehr unwahrscheinlich gelten muß, daß ein Körper $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ (Oxyapatit) eine Apatitstruktur besitzt. Bei den hier erwähnten Untersuchungen spielen nun sehr häufig Anschauungen über das Auftreten von mit dem Apatit isomorphen Kristallarten wieder eine recht erhebliche Rolle. Es ist daher angebracht, allgemein zu prüfen, welche Möglichkeiten für die isomorphe Ersetzung in der Apatitstruktur in dem hier interessierenden Zusammenhang erwartet werden dürfen.

Die für den Fall des Oxyapatits geäußerten kristallbaulichen Bedenken gelten natürlich ebenfalls immer, wenn die zwei einwertigen Fluorionen bzw. Hydroxylgruppen des Apatits durch eine zweiwertige Gruppe ersetzt werden sollen. Besondere Bedeutung haben sie im vorliegenden Fall vor allem für den Carbonatapatit. Eine sichere experimentelle Prüfung, welche Änderung der Eintritt der CO_3 -Gruppe in die Apatitstruktur bedingt, ist leider zur Zeit nicht möglich, da keine definierten Präparate zur Verfügung stehen. HENDRICKS und

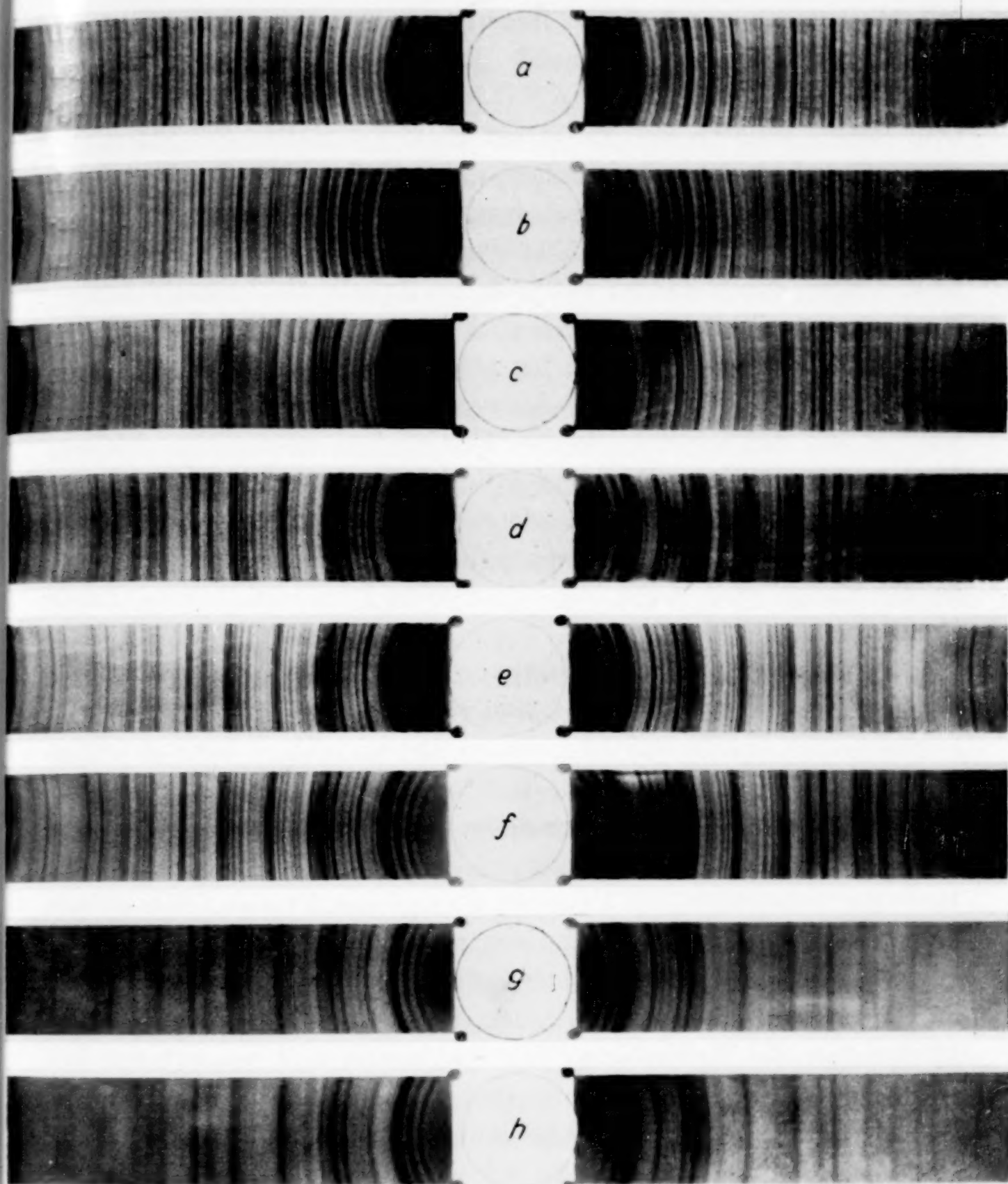


Fig. 2. Röntgenbilder von Phosphaten verschiedener Herstellung (Verkl. 1:0,855)

- a* β -Tricalciumphosphat aus der Schmelze
- b* Gefällt bei 40—50°, Ca^{++} zu Phosphat, geglüht bei 950°, β -Tricalciumphosphat
- c* Gefällt in kochender Lösung, Ca^{++} zu Phosphat, geglüht bei 950°, Gemenge aus überwiegend β -Tricalciumphosphat mit Hydroxylapatit
- d* Fluorapatit
- e* Hydroxylapatit aus geschmolzenem Gemisch bei 1050—1100°
- f* Gefällt bei 40—50°. Phosphat zu Ca^{++} , geglüht bei 950°, Hydroxylapatit
- g* Gefällt in kochender Lösung, Phosphat zu Ca^{++} , getrocknet bei 110°, Hydroxylapatit (beim Glühen keine Umwandlung)
- h* Gefällt in kochender Lösung, Ca^{++} zu Phosphat, getrocknet bei 110°, Hydroxylapatit (beim Glühen umgewandelt)

Mitarbeiter halten auf Grund ihrer Bestimmungen an verschiedenen Knochenpräparaten anscheinend die beiden Zusammensetzungen $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)$ und $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ gleichberechtigt für möglich. Dabei müßten also im ersten Falle die Hälfte der Plätze der einwertigen Fluorionen frei bleiben, während sie im zweiten Fall durch H_2O besetzt würden. Uns erscheinen dabei ebenso wie bei den Überlegungen von M. MEHMEL¹⁾ über den isomorphen Ersatz des Fluors bzw. Chlors durch andere Gruppen im Apatit die kristallbaulichen Forderungen nicht genügend berücksichtigt. Wir halten es für die Erhaltung der Apatitstruktur für nötig, daß einesteils die wichtigen Gitterplätze vollständig mit Atomen der richtigen Größe besetzt werden und daß andererseits die Wertigkeiten ausgeglichen bleiben. Nachdem im Falle des Oxyapatits diese Vorstellungen so vollkommen bestätigt worden sind, halten wir es nicht für zulässig, daß Verbindungen ohne eingehenden experimentellen Beweis eine Apatitstruktur zugeschrieben wird, wenn ihre chemische Zusammensetzung diesen Forderungen nicht entspricht.

Für das Tricalciumphosphathydrat $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ gelten diese Forderungen ebenso, jedoch gehören vielleicht die Plätze der Calciumatome in der Apatitstruktur nicht zu den ausschlaggebenden Gitterplätzen, so daß es möglich ist, daß der allgemeine Strukturtypus erhalten bleibt, auch wenn einer dieser Plätze unbesetzt ist. Es wäre dann aber immer noch zu prüfen, ob die neutralen H_2O -Gruppen die Rolle der einwertigen OH-Gruppen übernehmen können. Wir meinen im vorliegenden Falle aber das Auftreten eines Tricalciumphosphathydrats von Apatitstruktur widerlegt zu haben, wie weiter unten noch ausgeführt wird. Für die Erklärung der beobachteten Erscheinungen können nur die Kristallarten Hydroxylapatit und wasserfreies Tricalciumphosphat in Frage kommen.

Wir kommen so zu der Anschauung, daß unter den von uns angewandten Bedingungen als schwer lösliches Phosphat stets Hydroxylapatit ausfällt, obwohl die Niederschläge vielfach eine Zusammensetzung haben, die sich entweder fast mit der für das Triphosphat notwendigen deckt (45,9% P_2O_5) oder ihr jedenfalls wesentlich näher liegt als der des Hydroxylapatits (43,2% P_2O_5). Wir nehmen deshalb an, daß Adsorptionserscheinungen dabei eine wesentliche Rolle spielen. Die Gesamtzusammensetzung des Niederschlags und das weitere Verhalten beim Glühen hängt davon ab, ob der primär gefällte Hydroxylapatit Gelegenheit hatte, weiteres Phosphat zu adsorbieren. Wenn das

¹⁾ M. MEHMEL, Z. phys. Chem., B, 15 (1931), 223.

der Fall ist, dann können P_2O_5 -Gehalte erreicht werden, die dem Triphosphat sehr nahe liegen. Diese Verbindung selbst wird aber erst erhalten, wenn man durch Glühen die Adsorptionsbindung zerstört, wobei dann die ursprünglich nur an der Oberfläche gebundenen PO_4 -Gruppen durch Reaktion im festen Zustand in das Gitter eingebaut werden. Ganz wie es der Zusammensetzung entspricht, wird man dann entweder reines Triphosphat oder Gemenge von Triphosphat mit Hydroxylapatit erhalten. Es wird aber auch durchaus möglich sein, daß die Adsorption noch über die Zusammensetzung des Triphosphats hinausgeht. Ein Beispiel dafür ist das oben erwähnte Merck'sche Präparat mit 46,3% P_2O_5 . Beim Glühen bzw. Schmelzen müssen derartige Präparate natürlich ebenfalls Gemenge liefern, in denen neben dem überwiegenden Triphosphat jetzt nicht Hydroxylapatit, sondern eine Verbindung auftreten muß, die reicher an P_2O_5 ist als das Triphosphat. So beobachtete H. SCHNEIDERHÖHN¹⁾ in dem genannten Merck'schen Präparat (dort Schmelze 2) nach dem Erstarren aus der Schmelze ein inhomogenes Gefüge.

Wenn keine oder nur unwesentliche Adsorption möglich gewesen ist, dann kann dagegen der Hydroxylapatit einen derartigen Übergang in das Tricalciumphosphat nicht zeigen. Ob Gelegenheit zu genügender Adsorption gegeben ist, hängt hauptsächlich davon ab, ob in der Lösung noch Phosphationen vorhanden sind, die adsorbiert werden können. Voraussetzung ist daneben selbstverständlich eine geringe Teilchengröße und damit genügend große Oberfläche.

Zu einem Beweis dafür, daß tatsächlich zur Bildung von Tricalciumphosphat aus Hydroxylapatit nicht unwahrscheinlich große Schichtdicken von Phosphationen adsorbiert sein müssen, daß also genügend große Oberflächen zur Verfügung stehen, kommen wir mit Hilfe folgender Überschlagsrechnung. Aus den Röntgenaufnahmen entnehmen wir, daß unmittelbar bei der Fällung Kristallitgrößen von etwa 10^{-6} cm erhalten werden. Bei dieser mittleren Kantenlänge der Teilchen hat 1 g Hydroxylapatit eine Oberfläche von etwa $2 \cdot 10^6$ cm². Um 1 g Hydroxylapatit in Tricalciumphosphat umzuwandeln, sind 0,063 g PO_4^{2-} nötig. Wenn wir aus der Strukturbestimmung des Apatits von ST. NARAY-SZABO³⁾ und M. MEHMEL⁴⁾ entnehmen, daß im

¹⁾ G. TRÖMEL, l. c.

²⁾ Wir rechnen mit PO_4 -Gruppen, da es für diese Überschlagsrechnung hinsichtlich Gewicht und Volumen gleichgültig ist, ob PO_4 -, HPO_4 - oder H_2PO_4 -Ionen adsorbiert werden.

³⁾ ST. NARAY-SZABO, Z. Kristallogr. **75** (1930), 387.

⁴⁾ M. MEHMEL, Z. Kristallogr. **75** (1930), 323.

Volumen eines Apatitelementarkörpers = $520 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ sechs PO_4 -Gruppen untergebracht werden können, so ergibt sich für das Volumen von 0,063 g PO_4 etwa $4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$. Wird dieses Volumen auf $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$ Hydroxylapatitoberfläche ausgebreitet, so ergibt sich als Dicke der adsorbierten Schicht etwa $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Eine monomolekulare Schicht würde also schon das Doppelte der zur völligen Umwandlung in Triphosphat nötigen Menge bedeuten. Bei einer Erhöhung der Teilchengröße auf 10^{-6} cm müßten fünf Schichten von PO_4 -Gruppen adsorbiert werden. Eine Anlagerung auch in dieser Schichtdicke ist noch durchaus vorstellbar, um so mehr als es sich dabei gewissermaßen nur um eine Fortsetzung des PO_4 -Gerüsts im Gitter des Hydroxylapatits handeln würde. Andererseits kann man aber auch kaum erwarten, daß eine einigermaßen feste Adsorption von wesentlich mehr Schichten möglich ist. Wenn also der Hydroxylapatit unter sonst gleichen Bedingungen primär mit wesentlich größeren Kristalliten ausfällt, so sollte er nicht mehr die Möglichkeit zur Anlagerung von so viel P_2O_5 haben, daß beim Glühen noch eine vollständige Umwandlung in Tricalciumphosphat möglich wäre.

Um diese Anschauungen zu prüfen, haben wir eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Eine Erhöhung der Teilchengröße des Hydroxylapatitniederschlags erreichten wir durch Fällung in kochenden Lösungen, wie aus den schon recht scharfen Röntgenbildern solcher Präparate (z. B. Fig. 2g und 2h) hervorgeht. Während aus den Aufnahmen der bei $40\text{--}50^\circ$ gefällten Präparate mit Sicherheit nur gesagt werden konnte, daß eine Verbindung mit Apatitstruktur vorliegt, sind die jetzt erhaltenen Aufnahmen hinreichend scharf, um sicher zu sein, daß es nur Hydroxylapatit sein kann und nicht etwa ein Tricalciumphosphathydrat. Wenn wirklich eine derartige Verbindung existieren und Apatitstruktur haben sollte, so müßten die Röntgendiagramme sowohl in der Intensitätsverteilung wie in der Lage der Linien merkbare Unterschiede gegen das Diagramm des Hydroxylapatits zeigen.

Unter allen in der Apatitgruppe möglichen oder nur vermuteten isomorphen Vertretungen sind sicherlich beim Ersatz von zwei Fluorionen durch zwei Hydroxylgruppen die kleinsten Änderungen im Röntgendiagramm zu erwarten. Selbst diese geringen Unterschiede sind aber auf unseren Aufnahmen (z. B. Fig. 2d und 2e) bei den großen Glanzwinkeln sehr deutlich zu erkennen, so daß in jedem Einzelfall mit Sicherheit entschieden werden kann, ob Hydroxyl- oder Fluorapatit vorliegt.¹⁾ Dagegen stimmen die Bilder aller gefällten Präparate

¹⁾ Herrn Prof. SCHNEIDERHÖHN verdanken wir den Hinweis, daß eine derartige Bestimmungsmethode des Hydroxylapatits gegenüber dem Fluorapatit ein

(vgl. z. B. Fig. 2g und 2h) bis auf die Linienschärfe vollkommen mit dem des Hydroxylapatits überein. Von so beträchtlichen Änderungen, wie sie bei einem Tricalciumphosphathydrat zu erwarten wären, kann keine Rede sein. Wir sind also sicher, daß primär immer Hydroxylapatit ausfällt.

Um das zur Adsorption zur Verfügung stehende Phosphat zu beeinflussen, haben wir einmal die Phosphatlösung zur Calciumlösung gegeben, das andere Mal dagegen die Calciumlösung zum Phosphat. Im ersten Falle sollte bei vorsichtiger Fällung der Apatit keine Gelegenheit zur Phosphatadsorption haben, da kein überschüssiges Phosphat vorhanden ist. Das wird natürlich sehr davon abhängen, wie im einzelnen die Fällung vorgenommen wird. Vor allem wenn größere Flüssigkeitsmengen rasch zusammengegeben werden, wird durch Konzentrationsunterschiede doch Gelegenheit zur Phosphatadsorption vorhanden sein. Im zweiten Falle sollte dagegen bei genügend geringer Teilchengröße kein reiner Apatit erhalten werden, weil ja immer noch überschüssiges Phosphat zur Verfügung steht.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Übersicht zusammengestellt:

Fällungs- temperatur	Fällungsart	Röntgenbefund nach Trocknen bei	
		110°	950°
40—50°	Phosphat zu Ca ⁺⁺	sehr unscharf, Hydroxylapatit	sehr scharf, Fig. 2f, Hydroxylapatit
	Ca ⁺⁺ zu Phosphat	sehr unscharf, Hydroxylapatit	sehr scharf, Fig. 2b, Tricalciumphosphat
kochende Lösung	Phosphat zu Ca ⁺⁺	schärfer, Fig. 2g, Hydroxylapatit	sehr scharf, überein- stimmend mit Fig. 2f, Hydroxylapatit
	Ca ⁺⁺ zu Phosphat	schärfer, Fig. 2h, Hydroxylapatit	sehr scharf, Fig. 2c, Gemenge aus über- wiegend Triphosphat mit Apatit

Man erkennt, daß die Ergebnisse in völliger Übereinstimmung mit unseren oben ausgeführten Überlegungen stehen. Es ist deutlich zu sehen, daß die Bildung von Triphosphat aus Hydroxylapatit um so besser eintritt, je mehr Adsorption bei der Fällung möglich gewesen

wichtiges Hilfsmittel darstellt zur Prüfung der Frage, ob nicht in den Eruptivgesteinen viel mehr hydroxylhaltige Apatite sich finden als bis jetzt bekannt ist. Dadurch könnten gewisse Schlüsse auf den Wassergehalt des Magmas in sehr frühen Stadien möglich werden.

ist. Die Art der Fällung ist dabei offenbar von ausschlaggebender Bedeutung. Die durch Fällung in kochender Lösung erzielte mäßige Erhöhung der Teilchengröße macht sich ebenfalls bemerkbar und zwar genau wie nach unserer Überschlagsrechnung (S. 235) zu erwarten war, in einer nur mäßigen Unterdrückung der Triphosphatbildung, da selbst jetzt noch genügend große Oberflächen zur Verfügung standen.

Die Sicherheit, mit der es in der geschilderten Weise gelingt, die Art des endgültigen Präparats nach dem Glühen bei 950° im voraus zu bestimmen, halten wir für eine der stärksten Stützen unserer Anschauung. Bei der Annahme eines Tricalciumphosphathydrats beispielsweise wäre es nicht zu verstehen, wie bei der gleichen Umsetzung nur durch Änderung der Fällungsart zwei ganz verschiedene Verbindungen zu erhalten sind.

Die Umwandlungsvorgänge sind teilweise auch bei Temperaturen zwischen 110 und 950° verfolgt worden. Dabei ergab sich bei den beständigen Apatitpräparaten nur Erhöhung der Linienschärfe, dagegen konnte bei den überhaupt umwandelbaren Präparaten die Tricalciumphosphatbildung auch durch längeres Glühen bei niedrigerer Temperatur (etwa 600°) erreicht werden.

Es ist auch versucht worden, während des Glühens die Gewichtsveränderungen zu bestimmen. Da aber sowohl bei der Entwässerung eines etwaigen definierten Hydrats wie auch bei der Auflösung der Adsorptionsbindungen Wasser frei wird, ist auf diese Weise kein entscheidender Aufschluß über die Vorgänge zu erwarten.

Die chemische Analyse bestätigt unsere Anschauungen ebenfalls, da die Präparate, die sich in Triphosphat umwandeln lassen, die also Phosphat adsorbiert haben, etwa 2% P_2O_5 mehr enthalten als die beständigen gefällten Hydroxylapatite.

An einem Apatit, der Phosphat adsorbiert hatte, wurde versucht, ob es möglich sei, das Phosphat z. T. wenigstens auszuwaschen. Aus der oben ausgeführten Rechnung muß man allerdings schließen, daß die Aussicht dafür nicht sehr gut ist. Die Schicht von nur wenigen PO_4 -Gruppen dürfte recht fest gebunden sein. Die Ergebnisse stimmen damit überein. Es gelingt bei 40stündigem Behandeln mit immer erneuertem Wasser nicht, den Apatit so weit auszuwaschen, daß beim nachfolgenden Glühen die Umwandlung in Tricalciumphosphat vollständig ausbleibt. Es werden nur Gemenge mit überwiegend Triphosphat neben etwas Apatit erhalten.

Derartige Auswaschversuche sind schon öfters ausgeführt worden, allerdings immer nur in Verbindung mit analytischen Beobachtungen. Dabei wurden auch Veränderungen in der Zusammensetzung des Bodenkörpers festgestellt, die als hydrolytische Zersetzung gedeutet wurden. Da aber dabei nicht gesagt werden kann, welche Verbindung als Ausgangsmaterial vorgelegen hat, ist es nicht möglich, zu entscheiden, wieweit solche Zersetzungen in kürzerer Zeit schon eine Rolle spielen können. Eine Angabe von K. D. JACOB mit Mitarbeitern¹⁾ zeigt deutlich, daß diese Unbestimmtheit des Ausgangsmaterials dafür sehr wesentlich ist. Es wird dort angegeben, daß die Hydrolyse bei einigen Proben, die bei 900—950° geglüht worden waren, nicht wesentlich in Erscheinung tritt. Das ist aber die Temperatur, bei der gegebenenfalls die Umwandlung von Hydroxylapatit zu Tricalciumphosphat sicher eingetreten ist.

Wir haben bei unseren Auswaschversuchen neben dem Apatit auch immer eine Probe von Tricalciumphosphat mitbehandelt, um zu prüfen, ob Zersetzungsvorgänge bemerkbar werden. Wir fanden nur, daß das Triphosphat nicht verändert wird. Wir möchten es aber offen lassen, ob bei längerer oder andersartiger Behandlung nicht doch ein Übergang in Apatit zu erzielen sein wird.

Soeben nach Fertigstellung unserer Arbeit erschien eine Mitteilung von M. A. BREDIG, H. H. FRANCK und H. FÜLDNER²⁾, die sich ebenfalls mit diesen Calciumphosphaten beschäftigt.

Bezüglich der im Zustandsdiagramm $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8\text{--CaO}$ auftretenden Phasen dürfte nach der von den Autoren selbst schon auf Grund unserer ersten Veröffentlichung vorgenommenen Berichtigung jetzt im wesentlichen Übereinstimmung bestehen, wenn auch noch weiter zu prüfen wäre, ob bei der α - β -Umwandlung des $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ geringe Wasserspuren eine Rolle spielen.

Für die Natur der „Tricalciumphosphat“-Fällungen werden verschiedene Möglichkeiten nebeneinander gestellt. Dabei wird die Vorstellung eines Mischkristallsystems Hydroxylapatit-Tricalciumphosphathydrat bevorzugt, ohne allerdings eine Entscheidung zu treffen. Gegen die Existenz des Tricalciumphosphathydrats ebenso wie des Oxyapatits sind naturgemäß die oben besprochenen Einwände ebenfalls geltend zu machen. Hinsichtlich der Annahme von Mischkristall-

¹⁾ K. D. JACOB, L. F. RADER, H. L. MARSHALL u. K. C. BESON, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 4 (1932), 25.

²⁾ M. A. BREDIG, H. H. FRANCK u. H. FÜLDNER, Z. Elektrochem. 38 (1932), 158.

bildungen ist zu bemerken, daß ein Mischkristallsystem mit einem dem Hydroxylapatit isomorphen Endglied (Tricalciumphosphathydrat oder Oxyapatit) uns widerlegt erscheint. Wenn dagegen dem Hydroxylapatit die Fähigkeit zugeschrieben wird, überschüssiges CaO , H_2O bzw. $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ in sein Gitter aufzunehmen, so liegt die Frage nahe, wieweit sich eine solche Vorstellung praktisch von der unsrigen unterscheidet, besonders wenn man bedenkt, daß es sich um Kristallgrößen von verhältnismäßig wenigen Elementarkörpern handelt.¹⁾

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß bei der Umsetzung von Natriumphosphat mit Calciumnitrat bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak in wäßriger Lösung als primäre Kristallart stets nur Hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ausfällt und nicht Tricalciumphosphat, wie bisher angenommen wurde. Für das weitere Verhalten des Niederschlags beim Trocknen und für seine Gesamtzusammensetzung ist ausschlaggebend, ob bei der Fällung Gelegenheit gegeben war, überschüssiges P_2O_5 zu adsorbieren. Wenn das der Fall ist, so werden Zusammensetzungen erreicht, die der des Tricalciumphosphats naheliegen. Diese Verbindung selbst wird erst erhalten, wenn die Adsorptionsbindung durch Glühen zerstört wird. Dabei entstehen dann entsprechend der Gesamtzusammensetzung durch Reaktion im festen Zustand Gemenge von β -Tricalciumphosphat und Hydroxylapatit, vielfach auch mehr oder weniger reines Tricalciumphosphat.

Bei den Überlegungen über die Bildung von Kristallarten, die mit dem Apatit isomorph sein sollen, wird auf die kristallbauliche Forderung hingewiesen, daß einesteils die wichtigen Gitterplätze vollständig mit Atomen der richtigen Größe besetzt und andererseits die Wertigkeiten ausgeglichen sein müssen, wenn die Apatitstruktur erhalten bleiben soll.

Der Helmholtz-Gesellschaft, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Verein der Thomasmehlerzeuger sind wir für die Bereitstellung von Apparaten und die Bewilligung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ Wir befinden uns mit den Genannten in einem Meinungs-austausch, der bereits wesentlich zur weiteren Klärung beigetragen hat.

Düsseldorf, *Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1932.